

physics Lib.

FEB 7 1940

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
VON  
**H. GEIGER**

**114. BAND. 1. UND 2. HEFT**

MIT 58 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 18. SEPTEMBER 1939)



**VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN**

**1939**

Die

# Zeitschrift für Physik

erscheint zwangslässig in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-)Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennetttopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

**Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.**

## Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden **Richtlinien** genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrunde des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Ziels einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

**Der Herausgeber: H. Geiger.**

## Durchschlag, Glimmentladung und lichtelektrische Rückwirkung.

Von **W. Rogowski** in Aachen.

Mit 29 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1939.)

Es wird zunächst an die lichtelektrische Theorie des Durchschlags für homogenes Feld bei Oberflächenionisierung erinnert. Eine Erweiterung für Volumenionisierung wird hinzugefügt. Für die Zahl  $\epsilon$  der Anregungen je cm Weglänge des Elektrons in Abhängigkeit von der Feldstärke  $E$  wird ein Ausdruck von der Form  $\epsilon = A e^{-B/E}$  vorgeschlagen ( $A$  und  $B$  Konstanten) und mit Werten, die bereits im Schrifttum vorliegen, verglichen. Die Zahl der Anregungen wächst mit Raumladung und Feldverzerrung, wenn das Verhältnis  $\epsilon/\alpha$  ( $\alpha$  Ionisierungskoeffizient) mit der Feldstärke abnimmt. Auch bei lichtelektrischer Rückwirkung fällt die Charakteristik der Entladung bei sehr schwacher Einstrahlung linear mit dem Durchschlagstrom ab. Durchschlagsenkung und Durchschlagstrom steigen bei merklicher Bestrahlung proportional der Wurzel aus der Fremdstromdichte an, genau wie dies bei positiver Ionisierung der Fall ist. Auch lichtelektrisch läßt sich ein normaler Polaritätseffekt (kleinere Spannung bei negativem Innenzylinder) begründen. Ebenso ergibt sich bei lichtelektrischer Rückwirkung eine V-förmige Durchschlagskurve mit einem Weit- und Nahdurchschlagsast. Der Übergang vom Durchschlag zur Glimmentladung vollzieht sich daher qualitativ genau so, wie bei positiver Ionisierung. Insbesondere kann die Raumladung auch bei lichtelektrischer Rückwirkung bei genügend starker Ausbildung die Entladung stabilisieren. Es wird nochmals auf das Problem des Spannungszusammenbruchs eingegangen. Gewisse im Schrifttum erhobene Einwände werden widerlegt.

### 1. Geschichtliche Übersicht und Ziel.

Es entstehe an der Kathode (oder in ihrer Nähe) ein einzelnes erstes Anfangselektron. Bei genügend hoher Spannung wird es sich auf seinem Wege zur Anode durch Stoßionisierung lawinenartig vermehren können (Elektronenlawine). Diese einfache Vorstellung genügt bereits, einen einzelnen Stromstoß und bei wiederholten Anfangselektronen wiederholte Stromstöße verständlich zu machen. Sie reicht aber nicht aus, um das Selbständigen und das instabile Anwachsen des Stromes in der Anfangsphase des Durchschlags zu erklären. Hierfür braucht man eine „Rückwirkung“. Diese hat dafür zu sorgen, daß das „Anfangselektron“ über irgend eines seiner Lawinenprodukte wieder neue „Anfangselektronen“ verursacht, die immer wieder neue Elektronenlawinen ins Spiel zu setzen vermögen.

Für die Begründung dieser Rückwirkung kann man eine Reihe von Ursachen anführen<sup>1)</sup>. Im wesentlichen wurde bisher an die Volumenionisierung positiver Ionen ( $\beta$ ), an die Oberflächenionisierung positiver Ionen ( $\gamma$ ) und an die lichtelektrische Eigenerregung ( $\varepsilon$ ) gedacht. Welche von diesen drei Ursachen überwiegt, darüber haben die Ansichten im Laufe der Zeit geschwankt.

Townsend selbst ließ sich bei Entwicklung seiner Durchschlagstheorie von der Vorstellung einer *Volumenionisierung positiver Ionen* leiten<sup>2)</sup>. Er hat später gelegentlich auch positive Oberflächenionisierung und lichtelektrische Rückwirkung in Betracht gezogen<sup>3)</sup>. Aber beide verloren offensichtlich an Interesse für ihn mit dem Nachweis, daß sie formelmäßig (praktisch) zu denselben Ausdrücken für den dunklen Vorstrom und für die Durchschlagsspannung führen, wie die positive Volumenionisierung. Durch Messungen des Vorstroms oder der Durchschlagsspannung war somit eine Entscheidung über den Vorrang nicht herbeizuführen. So ist es gekommen, daß die Betrachtung bei Townsend vorzugsweise auf positive Volumenionisierung zugeschnitten blieb.

Dieselbe Einstellung finden wir auch bei Schumann<sup>4)</sup>, der die Anschauungen Townsends auf höhere Drucke übertrug, hierdurch eine Reihe empirischer Ergebnisse durch die Theorie begründen und ihr so eine wertvolle Erweiterung geben konnte.

Erst mit Holst und Osterhuis<sup>5)</sup> rückt die *Oberflächenionisierung positiver Ionen* in den Vordergrund. Sie fanden, daß sich unmittelbar vor dem Durchschlag, noch im Gebiete des sogenannten dunklen Vorstroms, bei niedrigem Druck in Neon vor der Kathode leuchtende Schichten ausbilden. Sie schlossen hieraus, daß die Rückwirkungselektronen an der Kathode selbst entstehen müßten und nicht zerstreut im Gas ausgelöst sein könnten, wie man es bei positiver Volumenionisierung erwarten muß. Da inzwischen auch die experimentelle und theoretische Forschung die positiven Ionen als sehr schlechte Volumenionisatoren offenbart hatte<sup>6)</sup>, so wurde es nunmehr üblich, in der Oberflächenionisierung positiver Ionen die Haupt-

<sup>1)</sup> Ausführliche Zusammenstellung bei F. M. Penning, Nederlandsch Tijdschrift vor Natuurkunde **5**, 33, 1938; L. B. Loeb, Reviews of Modern Physics **8**, 267, 1936. — <sup>2)</sup> J. S. Townsend, Handb. d. Radiologie I, 275, 1920. — <sup>3)</sup> J. S. Townsend, a. a. O., S. 291 u. 385; Phil. Mag. **45**, 444, 1923. — <sup>4)</sup> W. O. Schumann, Die Durchbruchsfeldstärke von Gasen. Berlin, Julius Springer, 1923. — <sup>5)</sup> G. Holst u. E. Osterhuis, Physica **1**, 78, 1921; Phil. Mag. **46**, 1117, 1923. — <sup>6)</sup> Vgl. R. Seeliger, Einführung in die Theorie der Gasentladungen, S. 78, 1934. W. De Groot und F. M. Penning, Handb. d. Phys., 2. Aufl., **23**, I, 155, 1933.

quelle der Rückwirkung zu sehen, gegen die man die positive Volumenionisierung und die lichtelektrischen Wirkungen glaubte vernachlässigen zu können. Letzten Endes konnte man den Koeffizienten  $\gamma$  als ein Maß für die Summenwirkung aller drei Ursachen auffassen<sup>1)</sup>.

Aber auch diese Einstellung erfährt zur Zeit eine Wandlung. In den letzten Jahren ist schrittweise immer klarer erkannt worden, daß der *lichtelektrischen Wirkung* eine wesentlich größere Bedeutung zukommt, als man früher angenommen hatte. Die vorgebrachten Beweise haben nach und nach an Überzeugungskraft gewonnen<sup>2)</sup>. Schließlich haben Raether und Costa<sup>3)</sup> vor kurzem einen direkten experimentellen Beweis angekündigt, daß bei Wasserstoff und niedrigen Drucken die Rückwirkung vollständig lichtelektrisch zustande kommt. Es wird daher — zum mindesten in gewissen Fällen — die positive Oberflächenionisierung ihre bisherige bevorzugte Stellung an die lichtelektrische Wirkung abtreten müssen.

Die lichtelektrische Durchschlagstheorie ist bisher nur für das homogene Feld durchgeführt worden. Sobald wir aber vor dem Durchschlag stärker bestrahlen, bilden sich Raumladung und Feldverzerrung aus und wir rücken hierdurch immer mehr vom homogenen Feld ab. Dies ist erst recht der Fall, wenn wir den Durchschlagspunkt überschreiten und in das Gebiet instabil ansteigender Ströme geraten. Wollen wir die hiermit verbundenen Vorgänge beurteilen, so wird es notwendig sein, die lichtelektrische Theorie auch für das inhomogene Feld zu erweitern.

Die ganz entsprechende Notwendigkeit hatte sich früher bereits für die Ionisierung positiver Ionen ergeben<sup>4)</sup>. Nimmt man an, daß die  $\gamma$ -Wirkung mit der Kathodenfeldstärke steigt, so haben frühere Untersuchungen gezeigt, daß die entstehende Raumladung, den Durchschlag begünstigt. Es ließ sich

<sup>1)</sup> Z. B. W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **102**, 184, 1936. Wenn wir im folgenden kurz von positiver Ionisierung sprechen, so ist im allgemeinen hierunter die obige komplexe  $\gamma$ -Wirkung gemeint. — <sup>2)</sup> R. Strigel, Wiss. Veröff. d. Siemenskonzerns **11**, 50, 1932; E. Greiner, ZS. f. Phys. **81**, 543, 1933; W. Christoff u. Hanle, Phys. ZS. **34**, 641, 1933; S. Werner, ZS. f. Phys. **90**, 384, 1934; **92**, 705, 1934; W. Rogowski u. A. Wallraff, ebenda **97**, 764, 1935; A. M. Cravath, Phys. Rev. **47**, 254, 1935; L. B. Loeb, Rev. Modern Phys. **8**, 269 u. 273, 1936; E. Flegler u. H. Raether, ZS. f. Phys. **103**, 315, 1936; A. Wallraff u. E. Horst, Arch. f. Elektrotechn. **31**, 789, 1937; M. R. van Cauwenberghe, L'amorçage des éclateurs à la pression atmosphérique, Brüssel 1937; H. Raether, ZS. f. Phys. **110**, 611, 1938; R. Schade, Naturwissenschaft. **26**, 546, 1938; C. Brinkmann, ZS. f. Phys. **111**, 737, 1939; Arch. f. Elektrotechn. **33**, 121, 1939; R. Schade, ZS. f. Phys. **111**, 437, 1939. — <sup>3)</sup> H. Raether u. H. Costa, Naturwissenschaft. **26**, 593, 1938. — <sup>4)</sup> Zusammenfassende Darstellung bei W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 1, 1936.

auf dieser Grundlage zeigen, daß eine Herabsenkung der Durchschlagsspannung proportional der Wurzel aus der Fremdstromdichte erfolgt<sup>1)</sup>. Der Versuch hat diese Aussage bestätigt<sup>2)</sup>. Wir werden also fragen müssen, ob auch die lichtelektrische Theorie diese Absenkung erklären kann, und ob auch sie von dem im engen Zusammenhang mit der Durchschlagsenkung stehenden geradlinigen Abfall der Durchschlagscharakteristik bei verschwindendem Fremdstrom und vom Polaritätseffekt Rechenschaft geben kann. Wir werden zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Wir hatten früher, ebenfalls unter Voraussetzung positiver Ionisierung nachgewiesen, daß die Wirkung der Raumladung keineswegs damit erschöpft ist, daß sie die Instabilität beim Durchschlag anfänglich heraufsetzt. Im späteren Verlauf schwächt sie die Instabilität ab. Schließlich vermag sie sogar bei sehr starker Feldverzerrung ein stabiles Herübergleiten des Durchschlags in die Glimmentladung zu begründen<sup>3)</sup>. Auf der gleichen Grundlage ließ sich auch die Verwandtschaft der Kathodenfälle mit dem Nahdurchschlag verständlich machen, ebenso die Spannungssenkung in der Endphase des Durchschlags. Man wird untersuchen müssen, ob auch die lichtelektrische Theorie dies alles erklären kann. Wir werden zeigen, daß auch dies zutrifft.

Ähnlich wie beim Übergang von der positiven Volumenionisierung zur positiven Oberflächenionisierung qualitativ so gut wie sämtliche Ergebnisse erhalten bleiben und der Übergang im wesentlichen eine quantitative Ergänzung zur Folge hat, so bleiben, wie wir zeigen werden, auch bei Übergang zur lichtelektrischen Rückwirkung die unter der Annahme einer Oberflächenionisierung positiver Ionen aufgefundenen Erkenntnisse — wenigstens die im folgenden behandelten Hauptgrenzfälle — in qualitativer Hinsicht erhalten. Die Unterschiede kommen erst im Quantitativen zur Geltung. Selbst wenn es der experimentellen Forschung gelingen sollte, zu zeigen, daß in *allen* Fällen die lichtelektrische Rückwirkung überwiegt, so wird die unter Voraussetzung positiver Ionisierung durchgeführte Durchschlagsforschung nicht vergeblich gewesen sein, sondern sich ohne weiteres der lichtelektrischen Theorie als wertvolle Vorarbeit eingliedern lassen.

<sup>1)</sup> W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn. **29**, 326, 1935; W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **102**, 183, 1936. — <sup>2)</sup> W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **97**, 758, 1935; R. Schade, ebenda **105**, 595, 1937; R. Schöfer, ebenda **110**, 21, 1938; C. Brinkmann, ebenda **111**, 737, 1939; W. Fucks, ebenda **92**, 467, 1934; W. Fucks u. G. Schumacher, ebenda **112**, 605, 1939; W. Fucks u. H. Bongartz, ZS. f. techn. Phys. **20**, 205, 1939. — <sup>3)</sup> W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 1, 1936.

*2. Dunkler Vorstrom und Gleichgewichtsbedingung bei lichtelektrischer Rückwirkung. Homogenes Feld.*

Zum bequemen Vergleich mit späteren Ausführungen sei zunächst an Bekanntes erinnert.

*Ältere Fassung der lichtelektrischen Theorie.* Verläßt ein Elektron die Kathode, so steigt die Zahl der Elektronen in der Entfernung  $x$  (vgl. Fig. 14), wenn wir den Ionisierungskoeffizienten mit  $\alpha$  bezeichnen, auf  $e^{\alpha x}$ . Auf der Strecke  $dx$  sollen  $\varepsilon e^{\alpha x} dx$  Anregungen bzw. Strahlungsquanten erzeugt werden ( $\varepsilon$  Zahl der von einem Elektron je cm gebildeten Strahlungsquanten). Hiervon fällt der Bruchteil  $\sigma' = \frac{1}{2}$  auf die Kathode. Ist  $\eta$  die lichtelektrische Ausbeute des Kathodenmaterials, so ergibt sich für die Zahl  $\mu$  der Rückwirkungselektronen<sup>1)</sup>, wenn ein *einzelnes Ausgangselektron* die Kathode verläßt:

$$\mu = \sigma' \eta \varepsilon \int_0^L e^{\alpha x} dx \quad (2.1)$$

( $L$  Elektrodenabstand) oder:

$$\mu = \sigma' \eta \frac{\varepsilon (e^{\alpha L} - 1)}{\alpha}. \quad (2.2)$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet somit:

$$\sigma' \eta \frac{\varepsilon (e^{\alpha L} - 1)}{\alpha} = 1. \quad (2.3)$$

Sie nimmt mit der Abkürzung:

$$\gamma_\varepsilon = \sigma' \eta \frac{\varepsilon}{\alpha} \quad (2.4)$$

die schon von der positiven Oberflächenionisierung her bekannte Form an:

$$\gamma_\varepsilon (e^{\alpha L} - 1) = 1. \quad (2.5)$$

Wir setzen nunmehr *dauernde Fremdbestrahlung* voraus. Es sollen dabei  $N_0$  Elektronen je  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  die Kathode verlassen. Bezeichnen wir mit  $N_k$  die Zahl der insgesamt *im Gleichgewicht* von der Kathode je  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  forteilenden Elektronen (die sich also aus den Elektronen der Fremd- und Eigenstrahlung zusammensetzen), so hat man zu schreiben:

$$N_0 + N_k \cdot \gamma_\varepsilon (e^{\alpha L} - 1) = N_k. \quad (2.6)$$

oder nach Division mit  $N_k$  und Umschreibung:

$$e^{\alpha L} \left[ \frac{N_0}{N_k e^{\alpha L}} + \gamma_\varepsilon \right] = 1 + \gamma_\varepsilon. \quad (2.7)$$

<sup>1)</sup> Vgl. Handb. d. Experimentalphys. XIII, 3, 146; Townsend, a. a. O.

Wir setzen:

$$q_0 e^{\alpha L} N_k = i, \quad (2.8)$$

$$q_0 N_0 = i_0 \quad (2.9)$$

( $q_0$  Elementarquantum,  $i$  Gesamtstromdichte an der Anode,  $i_0$  Fremdstromdichte). Hieraus folgt [vgl. Formel (2.5)] die erweiterte Gleichgewichtsbedingung:

$$\left( \gamma_\varepsilon + \frac{i_0}{i} \right) e^{\alpha L} = 1 + \gamma_\varepsilon = \infty. \quad (2.10)$$

Sie nimmt bei Umschreibung die bekannte Form an:

$$\cdot i = \frac{i_0 e^{\alpha L}}{1 - \gamma_\varepsilon (e^{\alpha L} - 1)}. \quad (2.11)$$

*Neuere Fassung der Theorie.* Loeb<sup>1)</sup> hat die vorigen Betrachtungen durch Einbeziehung der Absorption erweitert. Während der Ausdruck  $\varepsilon e^{\alpha x} dx$  nach wie vor für die Zahl der erzeugten Quanten auf der Länge  $dx$  Gültigkeit behält, muß man, wenn  $k$  den Absorptionskoeffizienten bedeutet, für die Zahl  $\mu$  der an der Kathode ausgelösten Elektronen setzen:

$$\mu = \sigma \eta \varepsilon \int_0^L e^{(\alpha - k) dx} dx = \sigma \eta \frac{\varepsilon}{(\alpha - k)} (e^{(\alpha - k) L} - 1). \quad (2.12)$$

$\sigma$  mißt ebenso wie  $\sigma'$  einen Bruchteil. Ist  $L$  sehr klein, so wird  $\sigma$  nur wenig unterhalb von  $\frac{1}{2}$  liegen<sup>1)</sup>. Ist  $L$  dagegen groß, so sinkt  $\sigma$  stark unter den Wert von  $\frac{1}{2}$  ab. In diesem Falle findet die Lichtquantenerzeugung praktisch nur in der Nähe der Anode statt. Wir können daher  $\sigma$  so berechnen, als ob eine punktförmige Lichtquelle an der Anode liegt. Man leitet dann leicht her:

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{L k}.$$

Der Faktor  $\sigma$  ist daher als Funktion des Elektrodenabstandes aufzufassen.

Es folgt für den Fall eines einzelnen Anfangselektrons die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sigma \eta \frac{\varepsilon}{(\alpha - k)} (e^{(\alpha - k) L} - 1) = 1. \quad (2.13)$$

Wir setzen abkürzend:

$$\delta = \alpha - k; \quad \gamma_\delta = \sigma \eta \frac{\varepsilon}{\delta}. \quad (2.14)$$

Dann nimmt (2.13) die bekannte Form an:

$$\gamma_\delta \cdot (e^{\delta L} - 1) = 1. \quad (2.15)$$

<sup>1)</sup> L. B. Loeb, Rev. Modern Phys. 8, 273, 1936.

Für *Dauerbestrahlung* leitet man leicht, genau so wie vorhin, ab:

$$\left( \frac{i_0}{i} + \gamma_d e^{-kL} \right) e^{\alpha L} = 1 + \gamma_d \approx 1. \quad (2.16)$$

Auch hier ist die rechte Seite angenähert gleich 1. Ganz ähnlich ist zu setzen:

$$i = \frac{i_0 e^{\alpha L}}{1 - \gamma_d (e^{\delta L} - 1)}. \quad (2.17)$$

Soweit der Ansatz von Loeb<sup>1)</sup>.

Die durch die vorigen Gleichungen gegebenen Ansätze sollen im folgenden unsere Grundlage bilden. Gleichgültig, ob in ihnen unter allen Umständen die volle Wahrheit über das Durchschlagsproblem enthalten ist oder nicht. Sie sind zur Zeit *der* Inhalt der lichtelektrischen Theorie des Durchschlags und wir halten es für nützlich, darzulegen, zu welchen Folgerungen sie führen, wenn man die mit dem Durchschlag sich ausbildende Raumladung und Feldverzerrung berücksichtigt<sup>2)</sup>.

Dabei werden wir zu dem merkwürdigen Ergebnis gelangen, daß unsere Folgerungen, soweit sie die Hauptgrenzfälle betreffen, nur unwesentlich von der Absorptionskonstanten  $k$  abhängen. Dies röhrt daher, daß bei kleinen Feldverzerrungen der Feldbereich und hiermit auch die Absorption konstant bleiben. Da für uns bei Beurteilung der Durchschlagsenkung und verwandter Probleme lediglich *Änderungen* der lichtelektrischen Erregung von Bedeutung sind, so wird die Absorptionskonstante nur als Korrekturglied in unseren Formeln auftreten. Bei großen Feldverzerrungen andererseits muß man in dem Hauptgebiet der Ionisierung und Anregung mit so großen  $\alpha$ -Werten rechnen, daß die Absorptionskonstante  $k$ , die in der Form  $(\alpha - k)$  in unseren Formeln auftritt, gegenüber dem  $\alpha$ -Wert zurücktritt. Wir hätten daher unsere Betrachtungen auch unmittelbar an der älteren Fassung der lichtelektrischen Theorie anschließen können, haben es aber vorgezogen, die Absorptionskonstante  $k$  beizubehalten, damit man sich von ihrem Einfluß ein Bild machen kann.

Welche Werte kommen nun für unsere Absorptionskonstante  $k$  in Betracht? Zunächst wird man annehmen müssen, daß auch im extremen Weitdurchschlagsgebiet  $\alpha/p$  den Wert  $k/p$  immer noch weit übertreffen muß. Nun sinkt z. B. bei dem Werte  $E/p = 41,6$  Volt/cm Torr in Luft

<sup>1)</sup> In den Formeln bei Loeb steht  $\frac{\epsilon}{\alpha}$  an Stelle von  $\frac{\epsilon}{\alpha - k}$ . Dies Versehen ist bereits durch R. Schade, ZS. f. Phys. 111, 437, 1939, richtiggestellt worden.  
<sup>2)</sup> Es ist dies derselbe Standpunkt, auf den wir uns seinerzeit bei Behandlung derselben Fragen unter Voraussetzung von positiver Ionisierung gestellt haben (vgl. Abschnitt 12).

(Durchschlag bei Atmosphärendruck und 1 cm Schlagweite)  $\alpha/p$  etwa auf  $2,37 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  herab. Man wird somit für Luft  $k/p$  noch niedriger ansetzen müssen. In Übereinstimmung hiermit hat Raether<sup>1)</sup> unmittelbar den Absorptionskoeffizienten  $k$  zu ein Zehntel des vorigen Wertes zu  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  gemessen. Auf Werte derselben Größenordnung schließt auch Greiner<sup>2)</sup>. Schließlich hat Schade<sup>3)</sup> den Wert  $k$  in Luft zu  $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  angegeben. Bedenkt man, daß in Luft bei Atmosphärendruck bei einem Elektrodenabstand von 1 mm beim Durchschlag bereits ein  $\alpha/p$ -Wert von  $120 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  gehört, so geht hervor, daß bereits von 760 mm Torr herab die Absorption  $k$  als sehr klein gegen den Ionisierungskoeffizienten angesehen werden kann.

Loeb hat bei Begründung seines Ansatzes (2. 13) nur an *lichtelektrische Oberflächenwirkung* an der Kathode gedacht. Ein Ausdruck von derselben Form, allerdings mit neuen Werten von  $\sigma$ ,  $\eta$ ,  $k$  und  $\varepsilon$ , muß aber auch bei *lichtelektrischer Volumenionisierung* gelten, vorausgesetzt, daß die Absorptionskonstante  $k$  nicht extrem große Werte annimmt und etwa in der vorhin angegebenen Größenordnung bleibt. Dies erscheint auf den ersten Blick überraschend. Aber wir kennen etwas Ähnliches bei der Volumen- und Oberflächenionisierung positiver Ionen, wo in der formelmäßigen Beschreibung an Stelle des Wertes  $\gamma$  bei der Volumenionisierung einfach der Wert  $\beta/\alpha$  tritt. Von Rogowski und Wallraff<sup>4)</sup> ist bereits allgemein gezeigt worden, daß Flächen- und Volumenionisierung zu gleichartigen Gleichgewichtsbedingungen führen. Physikalisch erklärt sich dies so, daß bei merklichem Abstand diejenigen Rückwirkungslawinen stark ins Gewicht fallen, die in der Kathodennähe ihren Ursprung haben. Indem wir Oberflächen- und Volumenionisierung durch die Indizes  $F$  und  $V$  unterscheiden, haben wir daher an Stelle von (2. 13) zu schreiben:

$$\left( \frac{\sigma \eta \varepsilon}{\alpha - k} \right)_F (e^{(\alpha - k_F)L} - 1) + \left( \frac{\sigma \eta \varepsilon}{\alpha - k} \right)_V (e^{(\alpha - k_V)L} - 1) = 1. \quad (2.18)$$

Für große Elektrodenabstände  $L$  ergibt sich  $\sigma_V = \frac{1}{2 \cdot L \alpha} < \sigma_F$ . Auch ist vorauszusehen, daß  $\varepsilon_V$  kleiner als  $\varepsilon_F$  ausfällt, da zur Gasionisierung energiereichere Übergänge erforderlich sind als zur Elektronenauslösung aus Metall.

<sup>1)</sup> H. Raether, ZS. f. Phys. **110**, 611, 1938. — <sup>2)</sup> E. Greiner, ebenda **81**, 543, 1933; vgl. auch H. Raether, a. a. O. — <sup>3)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. a. a. O. — <sup>4)</sup> W. Rogowski u. A. Wallraff, ebenda **108**, 1, 1938; Ähnliches in der älteren Schrifttumsstelle W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **24**, 680 (Fußnote 2), 1930.

Dafür ist aber  $\eta_V$  von der Größenanordnung 1 und liegt somit wesentlich höher als  $\eta_F$ . Die Volumenionisierung braucht daher nicht in allen Fällen gegenüber Oberflächenionisierung zurückzutreten.

Im allgemeinen wird man aber erwarten können, daß entweder die Oberflächen- oder die Volumenionisierung überwiegt. Dann kommen wir im wesentlichen wieder zu dem Ausdruck (2. 13) zurück. Wir werden daher in Zukunft den einfacheren Ansatz (2. 13) beibehalten und ihn je nach Bedarf auf die Oberflächen- oder Volumenionisierung anwenden.

### 3. Ionisierung und Anregung.

a) Ionisierung. Für die Zahl der Ionisierungen je cm gilt beim Druck von  $p$  Torr bekanntlich ein Ausdruck von der Form:

$$\frac{\alpha}{p} = A_i e^{-\frac{B_i}{E/p}} \quad (3.1)$$

Die Beziehung (3.1) kann in einem weiten Bereich als brauchbare Darstellung der Versuchsergebnisse aufgefaßt werden. Dies beweist Fig. 1,

wo wir aus dem Versuch gewonnene Werte von

$$\ln \frac{\alpha}{p} = \ln A_i - \frac{B_i}{E/p} \quad (3.2)$$

in Abhängigkeit von  $1/(E/p)$  aufgetragen haben und die nach (3.1) zu

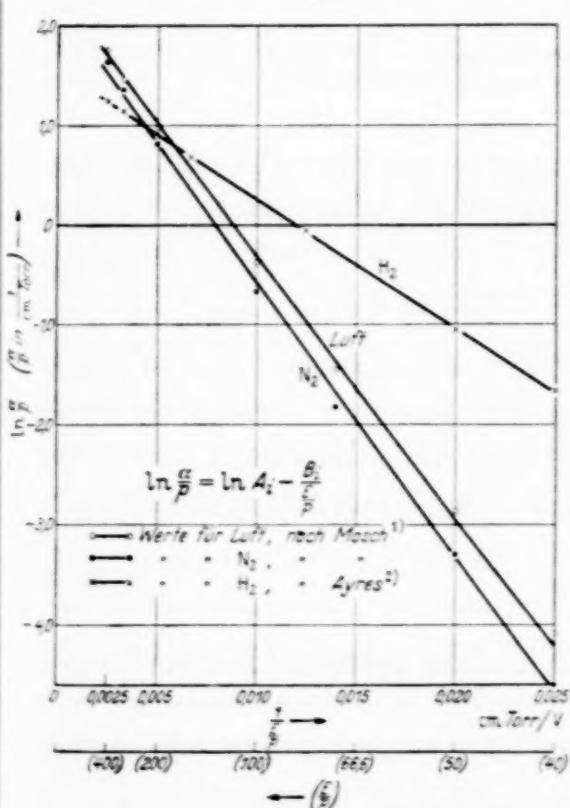


Fig. 1. In  $(\alpha/p)$  in Abhängigkeit von  $\frac{1}{E/p}$ .  
Gradliniger Zusammenhang. Versuchswerte.

¹) K. Maserch, Arch. f. Elektrot. 26, 593, 1932.  
²) P. L. R. Ayres, Phil. Mag. 45, 353, 1926.

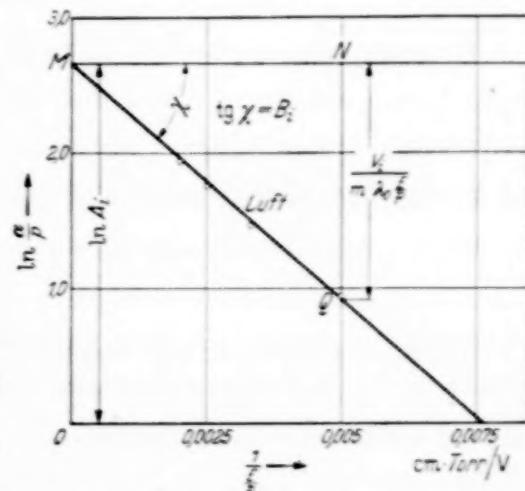


Fig. 2. Die Funktion  $\ln(\alpha/p)$  in Abhängigkeit von  $\frac{1}{E/p}$ . Luft.  
Die Konstanten  $A_i$  und  $B_i$ .

erwartende Geradlinigkeit mit dem Auge beurteilen können und im allgemeinen gut bestätigt finden<sup>1)</sup>.

Die Konstante  $A_i$  entnehmen wir Fig. 2, wo wir die Werte für Luft nochmals herausgezeichnet haben (Ordinatenabschnitt  $MN = \ln A_i$ , die Konstante  $B_i = \operatorname{tg} \gamma$  gleich dem Abfall der Geraden). Diese Konstanten gehen aber auch sinnfällig aus der üblichen Auftragung der  $\alpha/p$ -Werte (Fig. 3)

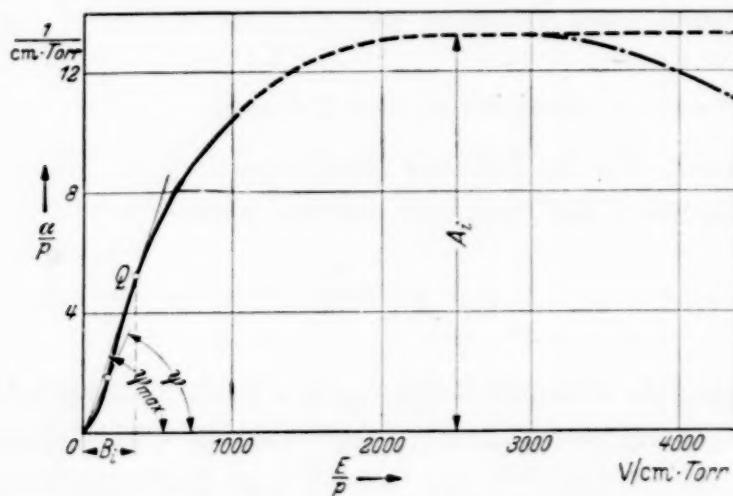


Fig. 3.  $\alpha/p$  in Abhängigkeit von  $E/p$ . Übliche Auftragung. Die Konstanten  $A_i$  und  $B_i$ . Nullpunktstangente. Relative Tangentialfeldstärke  $B_i$ .

hervor, wo  $A_i$  aus dem horizontalen Verlauf der  $\alpha/p$ -Kurve bei großen Feldstärken abzuleiten ist und wo  $B_i$  bekanntlich beim Druck von 1 Torr mit derjenigen Feldstärke übereinstimmt, die durch die Nullpunktstangente festgelegt wird (Fig. 3, relative Tangentialfeldstärke).

Ursprünglich wurde (3.1) unter Annahme einer idealen Ionisierungsausbeute  $f_i$  von der Form Fig. 4 und unter Annahme rein unelastischer Stöße hergeleitet. Unter diesen Umständen stimmt die Konstante  $A_i$  direkt mit der Stoßzahl  $Z_0$  des Elektrons je cm beim Druck von 1 Torr überein:

$$A_i = Z_0. \quad (3.3)$$

<sup>1)</sup> Der Ansatz (3.1) gilt bekanntlich nur mit gewissen Einschränkungen. Z. B. erweisen sich bei Argon und Neon  $A_i$  und  $B_i$  nicht als ganz konstant, sondern sie nehmen langsam mit  $\frac{1}{E/p}$  ab. Bei Sauerstoff und sehr großen  $\frac{1}{E/p}$ -Werten fällt  $\alpha/p$  wegen der Elektronenanzulagerung stärker ab als es (3.1) entspricht. Trotzdem bleibt der obige Ausdruck eine wertvolle Grundlage für die Beurteilung der  $\alpha/p$ -Werte. Übrigens kann man in einem gewissen Bereich jede durch den Versuch gefundene  $\alpha/p$ -Kurve durch passende Wahl von  $A_i$  und  $B_i$  darstellen.

Unter der gleichen Annahme ergibt sich für die Konstante  $B_i$  die Beziehung:

$$B_i = \frac{V_i}{\lambda_0}, \quad (3.4)$$

wo  $V_i$  die Ionisierungsspannung und  $\lambda_0$  die mittlere freie Weglänge des Elektrons bei 1 Torr bedeutet.

In Wirklichkeit haben aber die Kurven für die Ionisierungsausbeute nicht das schematische Aussehen von Fig. 4. Sie verlaufen vielmehr in der in Fig. 5 wiedergegebenen Weise. Man weiß, daß in diesem Falle die Form

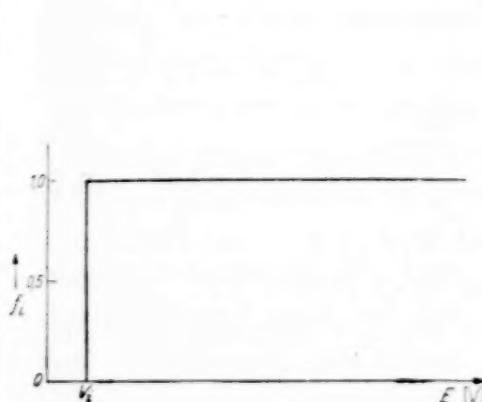


Fig. 4. Ideale Ionisierungsausbeute.

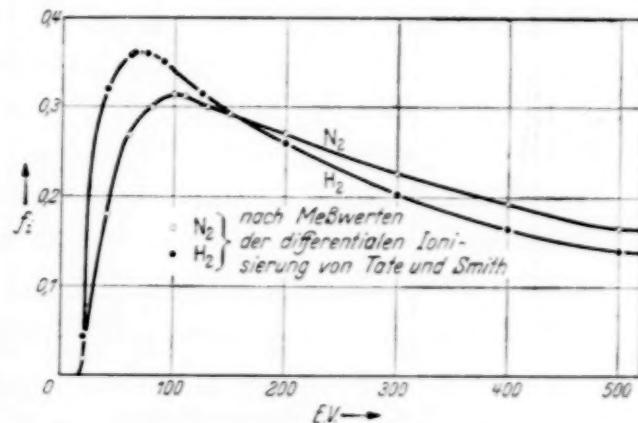


Fig. 5. Reale Ionisierungsausbeute.  
J. P. Tate und P. T. Smith, Phys. Rev. 39, 273, 1932.

des Ausdrucks (3.1) unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen erhalten bleibt, daß aber die Beziehung (3.3) und (3.4) nur noch angenähert gelten<sup>1)</sup>.

Wir werden daher setzen:

$$A_i \approx Z_0,$$

$$B_i = \frac{V_i}{m \lambda_0}. \quad (3.5)$$

Der Faktor  $m$  soll dem Umstande Rechnung tragen, daß die Elektronen zum Teil elastische Reflexionen erleiden und auf eine höhere Temperatur, als sie der Spannung  $\lambda_0 \cdot E/p$  entspricht, auflaufen ( $m > 1$ ).

Für große Werte  $E/p$  wird formelmäßig nach (3.1)  $\alpha/p$  unabhängig von der Feldstärke gleich  $A_i$ . Eine solche Aussage würde aber weder der Zunahme der mittleren freien Weglänge der Elektronen noch dem Abfall der Ionisierungsausbeute bei hoher Geschwindigkeit (Fig. 5) Rechnung tragen. Es muß daher  $\alpha/p$  bei sehr hohen Feldstärken entgegen dem Ausdruck (3.1)

<sup>1)</sup> T. J. Killian, Phys. Rev. 35, 1247, 1930; v. Engel u. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen 1, 192, 1932.

wieder abnehmen, etwa in der Art, wie wir es in Fig. 3 strichpunktiert angedeutet haben.

*b) Anregung einer einzelnen Energiestufe.* In Analogie zu (3.1) und geleitet durch ähnliche Überlegungen wie vorhin schreiben wir für die Zahl der Anregungen je cm ( $\varepsilon$ ) beim Druck von  $p$  Torr für die einzelne Energiestufe:

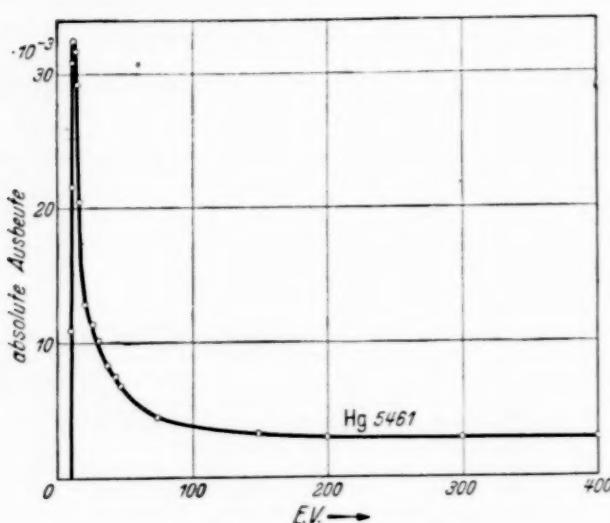


Fig. 6. Anregungsausbeute.

$$\frac{\varepsilon}{p} = A_a e^{-\frac{B_a}{E/p}}. \quad (3.6)$$

Wir werden entsprechend ansetzen

$$A_a = \sim Z_0 \quad (3.7)$$

und

$$B_a = \frac{V_a}{m \lambda_0}. \quad (3.8)$$

wo  $V_a$  die Anregungsspannung der ins Auge gefaßten Stufe bedeutet. Angenähert muß  $A_a$  mit  $A_i$  übereinstimmen.

Auch wird man dem Werte  $m$ ,

zunächst wenigstens, denselben Wert beilegen, der für die Ionisierungsfunktion  $\alpha/p$  gilt. Da aber die Ausbeute bei der Anregung (Fig. 6) im allgemeinen nicht dieselbe Höhe erreicht, wie bei der Ionisierung, und mit

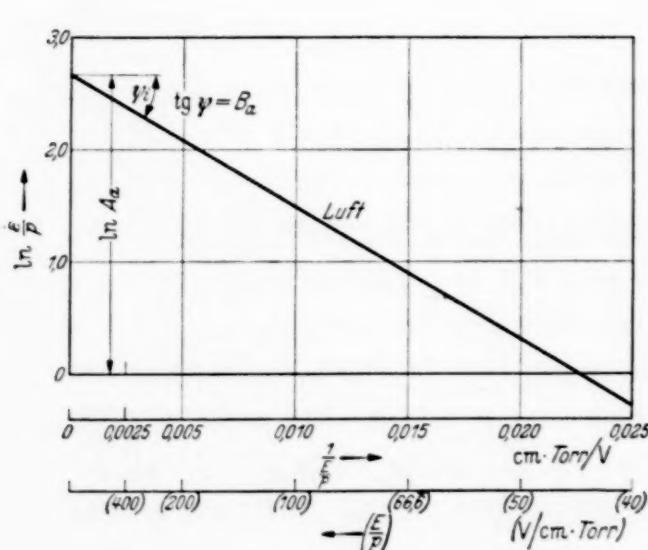


Fig. 7a.  $\ln \varepsilon/p$  in Abhängigkeit von  $\frac{1}{E/p}$ .  
Gradliniger Zusammenhang.  
Die Konstanten  $A_a$  und  $B_a$ .

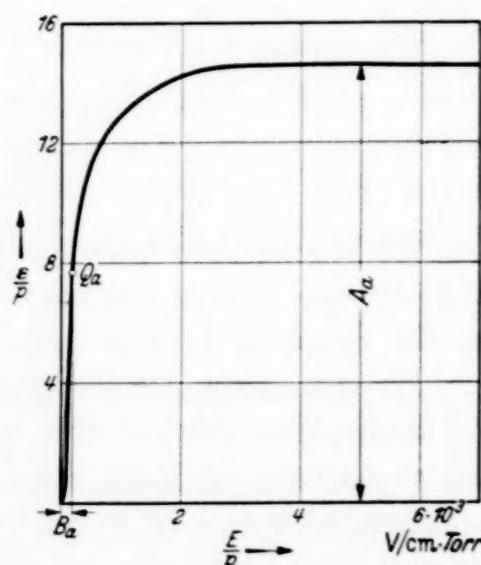


Fig. 7b.  $\varepsilon/p$  in Abhängigkeit von  $E/p$ .  
Übliche Auftragung.

wachsender Elektronengeschwindigkeit im allgemeinen auch stärker abfällt<sup>1)</sup>, erwarten wir  $A_a < A_i$ .

Wenn wir  $\ln \varepsilon/p$  als Funktion von  $1/(E/p)$  oder  $\varepsilon/p$  als Funktion von  $E/p$  auftragen, ergeben sich zu Fig. 1 bis 3 ähnliche Kurven (Fig. 7). Die Konstanten  $A_a$  und  $B_a$  können in derselben Weise wie  $A_i$  und  $B_i$  abgegriffen werden. Da  $V_a < V_i$ , so erreicht  $\varepsilon/p$  seine hohen Werte wesentlich früher als  $\alpha/p$ .

Auch die Formel (3.6) und Fig. 7 müssen für hohe Feldstärken ergänzt werden, und zwar in stärkerem Maße als Formel (3.1), weil die Anregungsausbeute im allgemeinen stärker als die Ionisierungsausbeute bei großer Elektronengeschwindigkeit absinkt (vgl. Fig. 5 und 6).

c) *Anregung mehrerer Stufen.* Der Ausdruck (3.6) gilt zunächst nur für die Anregung einer einzelnen Energiestufe. Man wird aber die Anregung mehrerer Energiestufen in Betracht ziehen müssen. An die Stelle des einzelnen Gliedes in (3.6) tritt dann eine Summe von entsprechend gebauten Gliedern. Wir wollen diese Summe aber wieder angenähert durch einen einzelnen Ausdruck von der Form (3.6) ersetzen:

$$\frac{\varepsilon}{p} = \bar{A}_a e^{-\frac{\bar{B}_a}{E/p}} = \bar{A}_a e^{-\frac{\bar{V}_a}{\lambda_0 (E/p) \cdot \bar{m}}}. \quad (3.9)$$

$\bar{A}_a$  und  $\bar{V}_a$  bedeuten Mittelwerte.

In diesem Falle kann man nur noch aussagen, daß  $A_a$  von gleicher Größenordnung mit  $A_i$  sein wird.  $\bar{B}_a = \bar{V}_a / \lambda_0 \bar{m}$  ( $\bar{m} \approx m$ ) kann wenigstens angenähert aus einer mittleren Anregungsspannung abgeschätzt werden. Jedenfalls muß gelten  $\bar{B}_a < B_i$ . Es bleibt hier indessen naturgemäß eine zur Zeit nicht zu vermeidende Unsicherheit zurück.

d) *Das Verhältnis der Zahl der anregenden zu der Zahl der ionisierenden Stöße.* Von besonderer Wichtigkeit wird sich für uns das Verhältnis  $\varepsilon/\alpha$  erweisen. Wir finden hierfür:

$$\frac{\varepsilon}{\alpha} = C \cdot e^{\frac{D}{E_p}}. \quad (3.10)$$

Die Konstante  $C$  ist von der Größenordnung 1. Die Feldstärke  $D$  hängt mit der Ionisierungs- bzw. mit der mittleren Anregungsspannung wie folgt zusammen:

$$D = B_i - \bar{B}_a = \frac{(V_i - \bar{V}_a)}{m \cdot \lambda_0}. \quad (3.11)$$

<sup>1)</sup> Es sind auch Anregungsausbeuten bekannt, die in ihrem Verlauf weit mehr den Ionisierungsausbeuten ähneln als das Beispiel Fig. 6. Vgl. den zusammenfassenden Bericht: „Anregung von Quantensprüngen durch Stoß“ von W. De Groot u. F. M. Penning, Handb. d. Phys., II. Aufl., XXIII, 1. Teil, S. 86, 117 u. 124.

In Fig. 8 haben wir  $\varepsilon/\alpha$  als Funktion von  $E/p$  aufgetragen. Es ergibt sich eine monoton fallende Kurve, die bei hohen Feldstärken dem Werte  $C$  zustrebt.

Tragen wir

$$\ln \frac{\varepsilon}{\alpha} = \ln C + \frac{V_i - \bar{V}_a}{m(E/p) \cdot \lambda_0}$$

in Abhängigkeit von  $1/(E/p)$  auf, so erwarten wir eine ungefähr durch den Nullpunkt gehende Gerade, deren Steigung mit dem Quotienten  $\frac{V_i - \bar{V}_a}{m \lambda_0}$  übereinstimmen muß (Fig. 9).

Da für hohe Feldstärken sowohl  $\varepsilon$  wie  $\alpha$  wieder absinken, und zwar dem Charakter der Ausbeutungskurven nach  $\varepsilon$  stärker als  $\alpha$ , so erwartet man auch für  $\varepsilon/\alpha$  bei sehr hohen Feldstärken ein verstärktes Absinken.

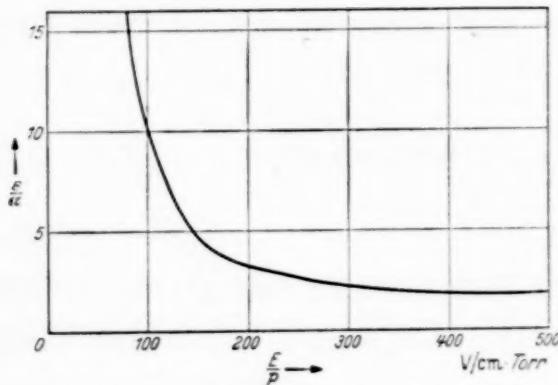


Fig. 8. Das Verhältnis  $\varepsilon/\alpha$  in Abhängigkeit von  $E/p$ .

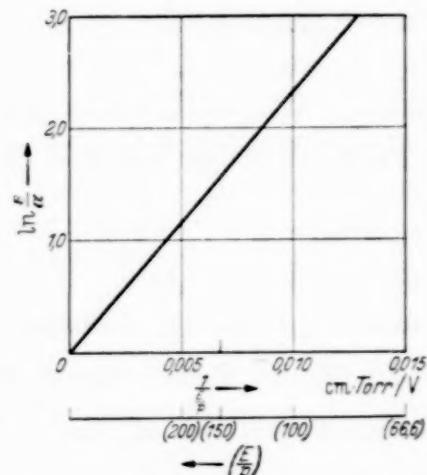


Fig. 9.  $\ln(\varepsilon/\alpha)$  in Abhängigkeit von  $\frac{1}{E/p}$ .  
Gradliniger Zusammenhang.

Im Schrifttum<sup>1)</sup> finden wir nur spärliche Angaben über das Verhältnis  $\varepsilon/\alpha$ . Das Buch von v. Engel u. Steenbeck, Band I, S. 140, gibt für Neon folgende Tabelle an:

$E/p$	5	10	20	30	V/cm Torr
$\varepsilon/\alpha$	30	9	2,7	1,5	

Wir berechnen aus ihr:

$\ln \varepsilon/\alpha$	3,40	2,20	0,994	0,406
$\frac{1}{E/p}$	0,2	0,1	0,05	0,033

<sup>1)</sup> F. M. Penning u. M. C. Tewes, *Physica* **9**, 97, 1929; J. S. Townsend u. S. P. MacCallum, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **124**, 533, 1929; M. J. Druyvesteyn, *Phys. ZS.* **33**, 856, 1932; F. M. Penning, *Physica* **1**, 1929, 1934; R. W. Lunt u. C. A. Meek, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **157**, 146, 1936; F. M. Penning, *Physica* **5**, 286, 1938.

Diese Werte lassen sich genügend genau durch eine Gerade darstellen (Fig. 10). Die Gerade geht auch angenähert, wie wir erwarten, durch den Nullpunkt ( $C = 1$ ). Auch der Anstieg stimmt näherungsweise mit dem von uns berechneten überein. Wir setzen für Neon  $1/\lambda_0 = 12 \text{ cm}^{-1}$  an. Es ist  $V_i = 21,0 \text{ Volt}$ . Für  $\bar{V}_a$  versuchen wir es mit der niedrigsten Anregungsspannung ( $V_a = 16,9 \text{ Volt}$ ), die vermutlich am stärksten erregt werden wird. Wir schreiben daher  $V_i - \bar{V}_a = 4,1 \text{ Volt}$ . Der Wert von  $m$  beträgt

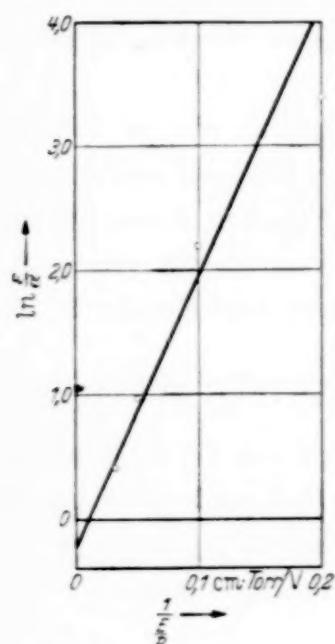


Fig. 10.  $\ln \epsilon/\alpha$  in Abhängigkeit von  $\frac{1}{E/p}$ .  
Neon. Theoretische Grade.

Punkte nach V. Engel und Steenbeck,  
Elektrische Gasentladungen, Bd. I, S. 140.

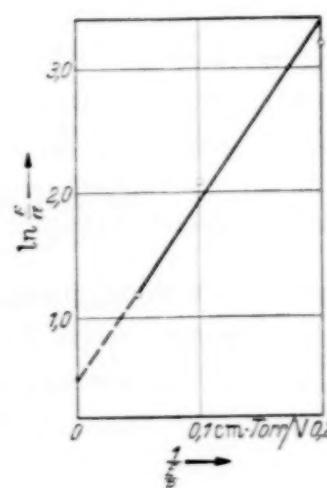


Fig. 11.  $\ln \epsilon/\alpha$  in Abhängigkeit von  $\frac{1}{E/p}$ .  
Neon. Theoretische Grade.

Punkte nach E. M. Penning, Physica I,  
1028. 1934.

bei Neon den Versuchswerten nach 2,1. Wir erhalten somit den Wert  $\frac{V_i - \bar{V}_a}{\lambda_0 m} = 23,4 \text{ Volt/cm}$ , der somit als obere Grenze für den Anstieg anzusehen ist. Fig. 10 entnehmen wir den Wert  $22 \text{ Volt/cm}$ . Die Übereinstimmung befriedigt.

In der Arbeit von Penning<sup>1)</sup> findet sich folgende, ebenfalls für Neon gültige Tabelle:

$E/p; \text{V/cm}$	20	10	5
$100 \epsilon/E =$	3,6	4,7	5,6
$100 \alpha/E =$	1,1	0,58	0,23

<sup>1)</sup> F. M. Penning, Physica 1, 1028, 1934.

Wir berechnen aus ihr:

$\varepsilon/\alpha =$	3,26	8,1	24,3
$\frac{1}{E/p} =$	0,05	0,1	0,2
$\ln \varepsilon/\alpha =$	1,19	2,09	3,19

Auch der Inhalt dieser Tabelle ist immer noch hinreichend mit unseren Formeln verträglich (vgl. Fig. 11). Es ergibt sich  $C = 1,3$  und das Steigungsverhältnis zu 16,5 Volt/cm gegenüber 28,4 Volt/cm von vorhin. Da die Penningschen Werte zu einem beträchtlichen Bruchteil die Anregung höherer Energien enthalten, so ist die geringere Neigung gegenüber unserer Rechnung gerechtfertigt <sup>1)</sup>.

Wenn auch unsere Kenntnis über das Verhältnis  $\varepsilon/\alpha$  zu wünschen übrig läßt, so geht doch aus der Begründung unserer Formeln und aus ihrem Vergleich mit bisher im Schrifttum vorliegenden Angaben, deren günstiges Ergebnis wir gewiß nicht überschätzen wollen, hervor, daß unsere Ausdrücke eine Abschätzung ermöglichen. Insbesondere liegt  $C$  nahe bei Eins

und der Exponent nahe bei  $\frac{V_i - \bar{V}_a}{m \lambda_0 \cdot E/p}$ . Die wirklichen Verhältnisse dürften richtig getroffen werden, wenn wir uns im folgenden von der im Schrifttum wiederholt ausgesprochenen Ansicht leiten lassen, daß  $\varepsilon/\alpha$  mit wachsendem Werte  $E/p$  monoton absinkt und bei großem  $E/p$  einen näherungsweise konstanten, in der Nähe der Einheit liegenden Betrag annimmt.

#### 4. Steigungsverhältnisse.

Es werden sich gewisse Steigungsverhältnisse später als wichtig erweisen, die wir gleich hier zusammenstellen.

1. Das Steigungsverhältnis  $S_\alpha$  der Elektronenionisierung. Es sei gegeben durch:

$$S_\alpha = \frac{E}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dE}. \quad (4.1)$$

Es bedeutet (4.1) das Verhältnis der Steigung der Tangente  $d\alpha/dE$  an die  $\alpha$ -Kurve (Fig. 3) zur Steigung  $\alpha/E$  der zugehörigen Nullpunktsehne. Wir schreiben:

$$S_\alpha = E \frac{d}{dE} \ln \alpha = E \cdot \frac{d}{dE} \left( \ln A_i - \frac{V_i}{m \lambda_0 (E/p)} \right) = \frac{V_i}{m \lambda_0 (E/p)}. \quad (4.2)$$

<sup>1)</sup> Die oben angegebenen Tabellen sind ebenfalls durch Rechnung gefunden. Allerdings auf einem von dem unsrigen wesentlich verschiedenen Wege. Hierdurch erklären sich auch die systematischen Abweichungen in den Fig. 10 und 11 zwischen der Geraden und den eingetragenen Punkten. Der Vergleich lehrt, daß unsere Ausdrücke den wesentlichen Teil des Tabelleninhaltes formelmäßig erfassen. Bei den für uns wichtigen Steigungsverhältnissen (Abschnitt 4) kommt es nicht auf die Exponentialfunktion selbst an, sondern lediglich auf den Exponenten.

Zieht man durch den Punkt  $M$  (Fig. 2) eine Parallele  $MN$  zur Abszissenachse, so stellt die Strecke  $NQ$  gerade den Wert  $S_\alpha = \frac{V_i}{m \cdot \lambda_0 \cdot E/p}$  dar.  $S_\alpha$  ist unabhängig von der Konstanten  $A_i$  und wächst für Luft geradlinig mit  $1/(E/p)$ . Für Luft liegen die Werte von  $S_\alpha$  in dem uns interessierenden Feldstärkenbereich zwischen 0 und 10 (vgl. Fig. 12).

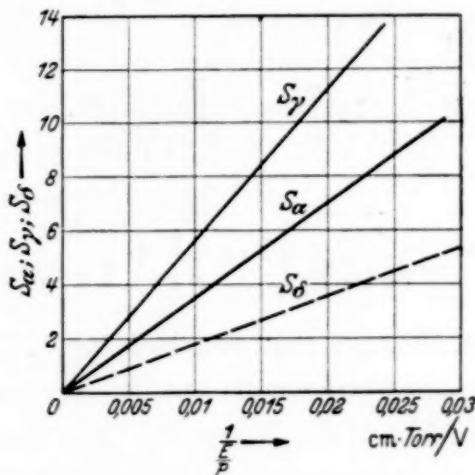


Fig. 12. Die Steigungsverhältnisse.

2. Das relative Steigungsverhältnis  $S_\delta$  der Elektronenionisierung. Es sei gegeben durch:

$$S_\delta = \frac{E}{(\delta/\epsilon)} \cdot \frac{d}{dE} \left( \frac{\delta}{\epsilon} \right) \quad (4.3)$$

$$(\delta = \alpha - k).$$

Wir schreiben analog dem Vorigen:

$$S_\delta = E \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\delta}{\epsilon} \right) = E \left[ \frac{d}{dE} \left( \ln \frac{\alpha}{\epsilon} \right) + \frac{d}{dE} \ln \left( 1 - \frac{k}{\alpha} \right) \right]. \quad (4.4)$$

Wir formen um. Es ist (da  $k < \alpha$ ):

$$\ln \left( 1 - \frac{k}{\alpha} \right) = - \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{k}{\alpha} \right)^n, \quad (4.5)$$

$$\frac{d}{dE} \frac{1}{\alpha^n} = \frac{d}{dE} \frac{e^{m \lambda_0 (E/p)}}{A_i^n p^n} = - \frac{1}{\alpha^n} \cdot \frac{n \cdot V_i}{m \cdot \lambda_0 (E/p) \cdot E}. \quad (4.6)$$

Somit wird:

$$E \frac{d}{dE} \ln \left( 1 - \frac{k}{\alpha} \right) = \frac{V_i}{m \lambda_0 (E/p)} \sum_1^{\infty} \frac{k^n}{\alpha^n}. \quad (4.7)$$

Berücksichtigt man nun, daß

$$\frac{1}{1 - k/\alpha} = 1 + \sum_1^{\infty} \frac{k^n}{\alpha^n}, \quad (4.8)$$

so erhält man:

$$E \frac{d}{dE} \ln \left( 1 - \frac{k}{\alpha} \right) = \frac{V_i}{m \lambda_0 (E/p)} \cdot \frac{k/\alpha}{(1 - k/\alpha)}. \quad (4.9)$$

Dieser Betrag verschwindet, wie es sein muß, mit  $k = 0$ . Nun ist ferner:

$$\ln \frac{\alpha}{\varepsilon} = \ln \frac{1}{C} - \frac{D}{E/p} \quad (4.10)$$

und daher [vgl. (3, 11)]:

$$E \frac{d}{dE} \left( \ln \frac{\alpha}{\varepsilon} \right) = \frac{V_i - \bar{V}_a}{m \lambda_0 (E/p)}. \quad (4.11)$$

Somit ergibt sich:

$$S_d = \frac{V_i}{m \lambda_0 (E/p)} \left[ 1 - \frac{\bar{V}_a}{V_i} + \frac{k/\alpha}{1 - k/\alpha} \right]. \quad (4.12)$$

$S_d$  erweist sich unabhängig von den Beträgen  $A_i$  und  $A_a$ ; es steigt ebenfalls wie  $S_\alpha$ , dem es weitgehend ähnelt, proportional  $1/(E/p)$  an.  $S_d$  erreicht nur einen Bruchteil der Werte  $S_\alpha$ . Für Molekülgase kann roh, wenn der niedrigste Elektronensprung ungefähr die Hälfte des Ionisierungssprunges beträgt,  $S_d \simeq \frac{1}{2} S_\alpha$  geschätzt werden (gestrichelte Gerade Fig. 12).

3. Das relative Steigungsverhältnis  $S_\varepsilon$  der Elektronenanregung. Es sei

$$S_\varepsilon = \frac{E}{\varepsilon/\alpha} \cdot \frac{d(\varepsilon/\alpha)}{dE} = E \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\varepsilon}{\alpha} \right). \quad (4.13)$$

Es muß für  $k = 0$  mit dem negativen Betrag von  $S_d$  übereinstimmen und hat den Wert:

$$S_\varepsilon = - \frac{V_i}{m \lambda_0 (E/p)} \left[ 1 - \frac{\bar{V}_a}{V_i} \right]. \quad (4.14)$$

4. Das Steigungsverhältnis  $S_\gamma$  der  $\gamma$ -Rückwirkung.

$$S_\gamma = \frac{E}{\gamma} \frac{d\gamma}{dE} = E \frac{d}{dE} \ln \gamma. \quad (4.15)$$

Diese Größe wurde bisher aus der Durchschlagskurve berechnet, und zwar sollte sein:  $\gamma = \frac{1}{e^{\alpha L} - 1}$  ( $L$  Elektrodenabstand,  $\alpha$  zugehöriger Wert der Ionisierungsfunktion bei der Durchschlagsfeldstärke). Beschränken wir uns auf das Weitdurchschlagsgebiet, so ist  $\ln \gamma = -\alpha L$  und

$$S_\gamma = - E \frac{d}{dE} (\alpha L). \quad (4.16)$$

Fig. 13 a stellt eine *ausgeglättete*<sup>1)</sup>  $\alpha L - E$ -Kurve für Luft dar. Wir zeichnen in einem bestimmten Punkte  $P_0$  die Tangente, suchen zu  $P_0$  den Fußpunkt  $Q_0$  auf der Abszissenachse auf und ziehen durch  $Q_0$  eine Parallele zur Tangente. Diese schneidet auf der Ordinatenachse in  $OR$  grade den Wert

$$S_\gamma = -E \frac{d}{dE} (\alpha L) = QQ_0$$

ab. Diese Bestimmung von  $S_\gamma$  ist naturgemäß mit Unsicherheit verbunden, weil sich die  $\alpha L$ -Werte nur angenähert einer monoton fallenden Kurve einfügen<sup>1)</sup>. Aber man kann der Konstruktion immerhin entnehmen, daß  $S_\gamma$  in dem uns interessierenden Feldbereich Werte zwischen 0 und 18 annimmt.

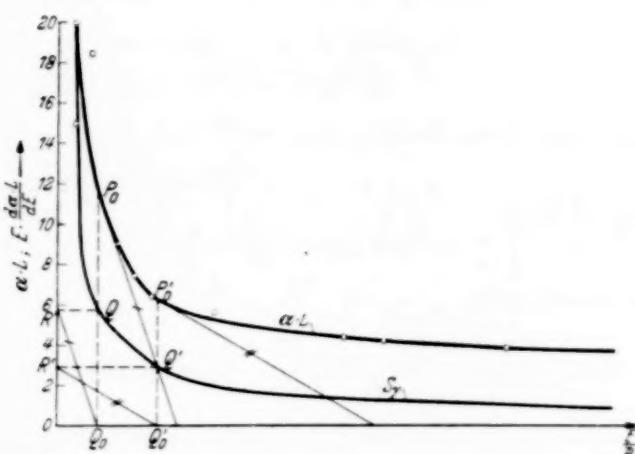


Fig. 13 a. Zur Konstruktion des Steigungsverhältnisses

$$S_\gamma \cong E \cdot \frac{d}{dE} (\alpha L).$$

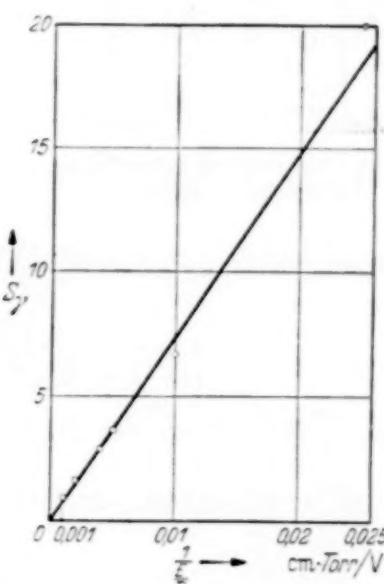


Fig. 13 b. Steigungsverhältnis  $S_\gamma$ .  
Punkte nach Fig. 13 a.

Es ist naheliegend, die oben auf empirischer Grundlage gewonnenen  $S_\gamma$ -Werte in Abhängigkeit von  $1/(E/p)$  aufzutragen. Auch sie ordnen sich, wie man sieht, ziemlich zwanglos einer Geraden (Fig. 13 b) ein.

### 5. Lichtelektrische Rückwirkung und Feldverzerrung.

Wird der Durchschlagstrom in einer ebenen Funkenstrecke merklich, so bildet sich infolge von Raumladungen eine Feldverzerrung (Fig. 14) aus. In erster Näherung möge, konstante Spannung vorausgesetzt, die Zahl der erzeugten Elektronen im verzerrten Feld genau so groß angenommen werden<sup>2)</sup> wie im unverzerrten, nämlich zu  $(e^{\alpha L} - 1)$ .

<sup>1)</sup> Vgl. den Schluß von Abschnitt 10. — <sup>2)</sup> Vgl. W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 1, 1936; W. Rogowski u. A. Wallraff, ebenda **108**, 16, 1938 (Fußnote).

Daß die Feldverzerrung den Ionisierungsanstieg bei positiver Oberflächenionisierung erhöht, ist ohne weiteres zu übersehen, weil mit der Erhöhung der Kathodenfeldstärke der Koeffizient  $\gamma$  [vgl. auch (2, 5)] wächst. Bei lichtelektrischer Rückwirkung ist dies nicht so einfach. Dies röhrt daher, daß, wie wir zeigen werden, eine gewisse Ursache eine Verstärkung,

eine andere Ursache eine Schwächung der lichtelektrischen Wirkung mit der Feldverzerrung voraussehen läßt (Differenzeffekt). Was überwiegt, ist nur durch die Rechnung zu entscheiden.

Es sei  $E_v$  die mittlere Feldstärke im verzerrten Feld (Fig. 14). Für die Feldstärke  $E$  im Abstand  $x$  von der Kathode hat man zu schreiben:

$$E = E_v + \Delta E. \quad (5.1)$$

Offensichtlich hat die Korrektur  $\Delta E$  den Wert:

$$\Delta E = \Delta E_k \left(1 - \frac{2x}{L}\right), \quad (5.2)$$

$\Delta E_k$  Überhöhung der Kathodenfeldstärke.

Wir schreiben für den Ionisierungskoeffizienten  $\alpha$  an der Stelle  $x$ :

$$\alpha = \alpha_v + \alpha'_v \Delta E = \alpha_v + \alpha'_v \cdot \Delta E_k \cdot \left(1 - \frac{2x}{L}\right). \quad (5.3)$$

Der Differentialquotient  $\alpha'_v$  ist für die Stelle  $E = E_v$  zu bilden. Die Elektronenvermehrung an der Stelle  $x$  hängt von dem Integral ab:

$$\int_0^x \alpha \, dx = \alpha_v x + \frac{\alpha'_v}{\delta_v} \Delta E_k \cdot L \delta_v \left(\frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2}\right). \quad (5.4)$$

Für den Fall, daß ein einziges Anfangselektron startet, beträgt die Zahl der Elektronen an der Stelle  $x$ :

$$N = e^{\int_0^x \alpha \, dx} = e^{\alpha_v x + \frac{\alpha'_v}{\delta_v} \cdot \Delta E_k \cdot L \delta_v \left(\frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2}\right)}. \quad (5.5)$$

Bei kleiner Feldverzerrung kann man das zweite Glied im Exponenten als klein gegen 1 betrachten. Dann gilt angenähert:

$$N = e^{\alpha_v x} \cdot \left[1 + \frac{\alpha'_v}{\delta_v} \cdot \Delta E_k \cdot L \delta_v \left(\frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2}\right)\right]. \quad (5.6)$$

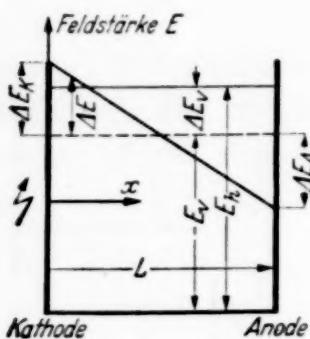


Fig. 14. Elektrodenanordnung.  
Feldstärken und Längen.

Die Größe  $\Delta E_k \cdot \frac{\alpha'_v}{\delta_v} L \delta_v \left( \frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2} \right)$  stellt eine Korrektur, die  $\alpha$ -Korrektur dar. Der Ausdruck  $\frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2}$  verschwindet sowohl für  $x = 0$  wie für  $x = L$ .

Zwischendurch ist er positiv und erreicht für  $x = L/2$  einen Maximalwert von  $\frac{1}{4}$ . Infolgedessen ist die Elektronenvermehrung im verzerrten Feld an jeder Stelle mindestens gleich, wenn nicht größer als im unverzerrten Feld. Diese Vermehrung der Elektronenionisierung hat eine entsprechende Vergrößerung der Lichtquantenerzeugung im ganzen Raum zwischen den Elektroden zur Folge. Wir tragen noch die  $\alpha$ -Korrektur in Abhängigkeit von  $x$  auf und erhalten die stark ausgezogene Kurve Fig. 15.

Auch der Wert von  $\varepsilon$  wird sich mit der Feldstärke ändern. Wir setzen dementsprechend:

$$\varepsilon = \varepsilon_v + \varepsilon'_v \Delta E = \varepsilon_v \left[ 1 + \frac{\varepsilon'_v}{\varepsilon_v} \Delta E_k \left( 1 - \frac{2x}{L} \right) \right]. \quad (5.7)$$

Die  $\varepsilon$ -Korrektur:  $\frac{\varepsilon'_v}{\varepsilon_v} \Delta E_k \left( 1 - \frac{2x}{L} \right)$  hat den dünn ausgezogenen gradlinigen Verlauf Fig. 15. Sie nimmt positive und negative Werte an.

In unmittelbarer Nachbarschaft der Anode, wo bei großen Werten  $\alpha L$  der Hauptsitz der Lichtquantenerzeugung liegt, nimmt die  $\alpha$ -Korrektur kleine Werte an, steigt aber mit Entfernung von der Anode an. Sie geht sogar an der Anode selbst auf Null zurück. Gerade dort erreicht die  $\varepsilon$ -Korrektur negative Werte. Es ist daher zunächst nicht zu sagen, welche Korrektur überwiegt. Nur soviel ist festzustellen, daß die  $\alpha$ -Korrektur mit dem beträchtlichen Faktor  $L \delta$  behaftet ist, während die  $\varepsilon$ -Korrektur ein Glied von dieser Größe nicht aufzuweisen hat.

Die Lichtquanten, die auf der Strecke  $dx$  erzeugt werden, lösen nun an der Kathode die folgende Zahl von Rückwirkungselektronen aus:

$$d\mu = \sigma \eta \varepsilon_v \cdot e^{\delta_v x} \left[ 1 + \frac{\alpha'_v}{\delta_v} \cdot \Delta E_k \cdot L \delta_v \left( \frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2} \right) + \frac{\varepsilon'_v}{\varepsilon_v} \cdot \Delta E_k \left( 1 - \frac{2x}{L} \right) \right] dx. \quad (5.8)$$

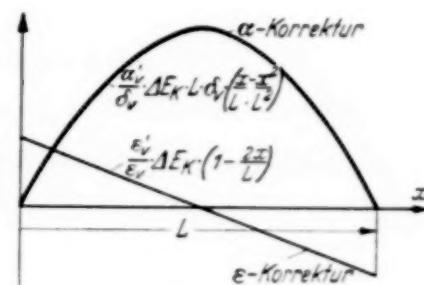


Fig. 15.  $\alpha$ - und  $\varepsilon$ -Korrektur.

Die Gesamtzahl der Rückwirkungselektronen beträgt daher:

$$\mu = \sigma \eta \varepsilon_v \cdot \left[ \int_0^L e^{\delta_v x} dx + \frac{\alpha'_v}{\delta_v} \cdot \Delta E_k \cdot L \delta_v \cdot \int_0^L e^{\delta_v x} \left( \frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2} \right) dx + \frac{\varepsilon'_v}{\varepsilon_v} \cdot \Delta E_k \int_0^L e^{\delta_v x} \cdot \left( 1 - \frac{2x}{L} \right) dx \right]. \quad (5.9)$$

Wir formen nun das Integral  $\int_0^L e^{\delta_v x} \left( \frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2} \right) dx$  durch partielle Integration um:

$$\int_0^L e^{\delta_v x} \left( \frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2} \right) dx = \frac{1}{\delta_v} \left[ e^{\delta_v x} \left( \frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2} \right) \right]_0^L - \frac{1}{\delta_v L} \int_0^L e^{\delta_v x} \left( 1 - \frac{2x}{L} \right) dx. \quad (5.10)$$

Nun verschwindet der Wert von  $\frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2}$  sowohl für  $x = 0$ , wie für  $x = L$ ; infolgedessen gilt einfach:

$$L \delta_v \int_0^L e^{\delta_v x} \left( \frac{x}{L} - \frac{x^2}{L^2} \right) dx = - \int_0^L e^{\delta_v x} \left( 1 - \frac{2x}{L} \right) dx. \quad (5.11)$$

Setzen wir noch

$$g = - \frac{\int_0^L e^{\delta_v x} \left( 1 - \frac{2x}{L} \right) dx}{\int_0^L e^{\delta_v x} \delta x} = \frac{1 + e^{-\delta_v L}}{1 - e^{-\delta_v L}} - \frac{2}{L \delta_v}, \quad (5.12)$$

so erhält man für die Gesamtzahl der Rückwirkungselektronen:

$$\mu = \sigma \eta \cdot \frac{\varepsilon_v}{\delta_v} \cdot (e^{\delta_v L} - 1) \left[ 1 + \Delta E_k \cdot g \cdot \left( \frac{\alpha'_v}{\delta_v} - \frac{\varepsilon'_v}{\varepsilon_v} \right) \right], \quad (5.13)$$

oder vgl. (2.14):

$$\mu = \sigma \eta \frac{\varepsilon}{\delta} (e^{\delta L} - 1) \left[ 1 + \Delta E_k \cdot g \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\delta}{\varepsilon} \right) \right]. \quad (5.14)$$

Der Differentialquotient der Feldstärke ist für  $E = E_v$  (vgl. Fig. 14) zu bilden. Auch beziehen sich in (5.14) die Werte  $\varepsilon$  und  $\delta$  ebenfalls auf die Feldstärke  $E_v$ . Die Indizes können mit dieser Festsetzung in (5.14) fortgelassen werden. Für die Funktion  $g$  leitet man leicht folgende Näherungs-ausdrücke her:

$L\delta \gg 1$ :

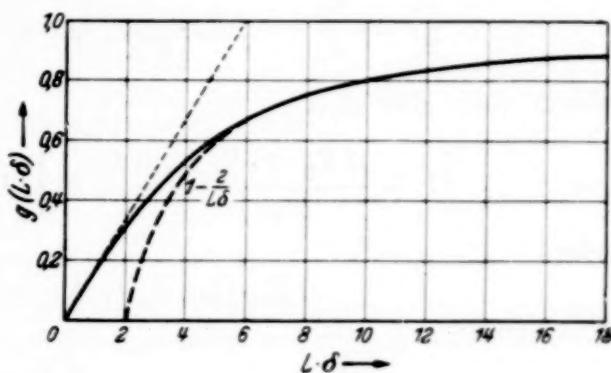
$$g = 1 - \frac{2}{L\delta}; \quad (5.15)$$

 $L\delta \ll 1$ :

$$g = \frac{L\delta}{6}. \quad (5.16)$$

Die Werte der Funktion  $g$  gehen aus Fig. 16 hervor.

Nun fällt  $\varepsilon/\alpha$  bzw.  $\varepsilon/\delta$  monoton mit  $E$  ab. Infolgedessen steigt  $\delta/\varepsilon$  monoton mit  $E$  an. Es ist daher das zu 1 in den Ausdrücken (5.13) und (5.14) hinzutretende Glied stets positiv. *Die  $\alpha$ -Korrektur überwiegt also die  $\varepsilon$ -Korrektur.* Im verzerrten Feld ist die Erzeugung von Rückwirkungselektronen größer als im unverzerrten. Qualitativ ist dies genau so wie bei der Oberflächenionisierung positiver Ionen. Auch die Instabilität nimmt somit bei lichtelektrischer Rückwirkung mit der Raumladung zu. Lediglich der zu  $\Delta E_k$  hinzutretende Faktor erleidet je nach der Rückwirkungsart eine Änderung.

Fig. 16. Die Funktion  $g$  von  $L\delta$ .

## 6. Lichtelektrische Rückwirkung und Strom-Spannungscharakteristik bei verschwindender Fremdstrahlung.

Es gelte im Weitdurchschlagsgebiet ( $e^{\alpha L} \gg 1$ ) für das homogene Feld (Index  $h$ ) die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sigma \eta \frac{\varepsilon_h}{\delta_h} \cdot e^{\delta_h L} = 1. \quad (6.1)$$

Für das verzerrte Feld (Index  $v$ ) ist entsprechend nach Gleichung (5.14) anzuschreiben:

$$\sigma \eta \frac{\varepsilon_v}{\delta_v} e^{\delta_v L} \left[ 1 + \Delta E_k \cdot g \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\delta}{\varepsilon} \right)_v \right] = 1. \quad (6.2)$$

Hieraus folgt durch Division:

$$\frac{\varepsilon_v}{\delta_v} \frac{e^{(\delta_v - \delta_h)L}}{(\varepsilon_h/\delta_h)} \left[ 1 + \Delta E_k g \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\delta}{\varepsilon} \right)_v \right] = 1. \quad (6.3)$$

$\varepsilon_v$  und  $\delta_v$  beziehen sich nach den vorigen Ausführungen auf den Feldstärkenwert in der Mitte der Funkenstrecke. Nun liegt die mittlere Feldstärke im

verzerrten Feld  $E_v$  nur wenig niedriger als die Feldstärke  $E_h$  beim homogenen Feld. Dann können wir die Differenz:

$$E_h - E_v = \Delta E_v \quad (6.4)$$

als kleine Größe behandeln. Es gilt alsdann:

$$\delta_v = \delta_h - \alpha'_h \Delta E_v, \quad (6.5)$$

$$e^{(\delta_v - \delta_h)L} = 1 - \alpha'_h \cdot L \Delta E_v = 1 - L \alpha_h \cdot S_\alpha \cdot \frac{\Delta E_v}{E_h}. \quad (6.6)$$

Ebenso schreiben wir:

$$\frac{\varepsilon_v}{\delta_v} = \frac{\varepsilon_h}{\delta_h} - \Delta E_v \cdot \frac{d}{dE} \left( \frac{\varepsilon}{\delta} \right) = \frac{\varepsilon_h}{\delta_h} \cdot \left[ 1 + \frac{\Delta E_v}{E_h} \cdot S_\delta \right]. \quad (6.7)$$

Somit folgt aus (6.3):

$$\left[ 1 + \frac{\Delta E_k \cdot g \cdot S_\delta}{E_h} + \frac{\Delta E_v}{E_h} S_\delta \right] \left[ 1 - L \alpha S_\alpha \frac{\Delta E_v}{E_h} \right] = 1 \quad (6.8)$$

oder:

$$\Delta E_v \cdot [L \alpha S_\alpha - S_\delta] = \Delta E_k \cdot g \cdot S_\delta. \quad (6.9)$$

Wir erhalten:

$$\Delta E_v = \frac{\Delta E_k \cdot g \cdot S_\delta}{L \alpha S_\alpha - S_\delta}. \quad (6.10)$$

Nun ist:

$$\frac{\Delta E_v}{E_h} = \frac{\Delta U}{U_0}, \quad (6.11)$$

$\Delta U$  Spannungsabfall,  $U_0$  Durchschlagsspannung.

Ferner hängt nach früheren Rechnungen<sup>1)</sup>  $\Delta E_k$  mit der Stromdichte  $i$  wie folgt zusammen:

$$\Delta E_k = r i, \quad (6.12)$$

$$r = \frac{2 \pi L}{v_k}, \quad (6.13)$$

$v_k$  Geschwindigkeit der Ionen an der Kathode. Somit ergibt sich bei verschwindender Fremdstrahlung für die Strom-Spannungscharakteristik:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = K_1 i, \quad (6.14)$$

wo

$$K_1 = \frac{r}{E_0} \frac{g \cdot S_\delta}{(L \alpha S_\alpha - S_\delta)}. \quad (6.15)$$

Die Spannung fällt also auch bei lichtelektrischer Rückwirkung proportional dem Strome ab, genau so wie bei positiver Ionisierung. Der Proportionalfaktor hat sich natürlich gegen früher geändert.

<sup>1)</sup> W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **102**, 183, 1936.

$K_1$  muß die Dimension einer reziproken Stromdichte haben. Um dies zum Ausdruck zu bringen, denken wir uns eine gleichmäßige Raumladung  $\varrho$ , die die Feldstärke  $E = E_0$  an der Kathode auf der Länge  $L$  vollständig absättigt. Für diese Raumladung gilt:

$$\varrho L = \sigma = \frac{E_0}{4\pi}. \quad (6.16)$$

Somit hat  $\varrho$  den Wert:

$$\varrho = \frac{E_0}{4\pi L}. \quad (6.17)$$

Hierzu gehört die Absättigungsstromdichte:

$$i_a = \varrho v_k = \frac{E_0}{(2\pi L/v_k) \cdot 2} = \frac{E_0}{2r}, \quad (6.18)$$

$$\frac{r}{E_0} = \frac{1}{2i_a}. \quad (6.19)$$

Wir schreiben daher:

$$K_1 = \frac{g S_d}{2i_a \cdot (L \alpha S_a - S_d)}. \quad (6.20)$$

Vernachlässigen wir  $S_d$  gegen  $L \alpha S_a$  und setzen wir für eine rohe Abschätzung angenähert  $S_d = \frac{1}{2} S_a$ , so findet man:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = \frac{i}{i_a} \cdot \frac{1}{4L\alpha}. \quad (6.21)$$

Naturgemäß kann unsere Rechnung nur Geltung beanspruchen in einem Gebiet  $i < i_a$ ; die zugehörigen Absenkungen liegen somit zwischen 0 und  $\frac{1}{4L\alpha}$ . Sie sind, was auch der Versuch ergibt, klein.

### 7. Lichtelektrische Rückwirkung und Polaritätseffekt bei konzentrischen Zylindern.

Ist  $U$  die Spannung zwischen den zylindrischen Elektroden ( $R_i$  und  $R_a$ ), so gilt bekanntlich für die Feldstärke:

$$E = \frac{U}{\ln(R_a/R_i)} \cdot \frac{1}{r}. \quad (7.1)$$

Wir setzen:

$$r = R_i + x. \quad (7.2)$$

Der Abstand  $R_a - R_i = L$  sei klein gegen  $R_i$ : Dann ergibt die Entwicklung:

$$E = \frac{U}{L} + \frac{U}{2R_i} \left(1 - \frac{2x}{L}\right). \quad (7.3)$$

Dieser Ausdruck hat ganz die Form von (5.1) und (5.2); es entspricht naturgemäß  $E = U/L$  unserer mittleren Feldstärke  $E_v$ . Unsere früher mit  $\Delta E_k$  bezeichnete Änderung der Kathodenfeldstärke hat jetzt den Wert:

$$\Delta E_k = \frac{U}{2 R_i}. \quad (7.4)$$

Wir können nun sofort die Ergebnisse des vorigen Abschnittes übertragen. Bei negativem Innenzylinder sollte sich gegenüber dem homogenen Feld eine Spannungsverminderung von:

$$\Delta U_{P-} = \frac{L U_0 \cdot g \cdot S_\delta}{2 R_i (L \alpha S_\alpha - S_\delta)} \quad (7.5)$$

ergeben. Dabei wäre aber vorausgesetzt, daß auch die innere Elektrode dieselbe Ausdehnung hätte, wie die äußere. Das ist aber nicht der Fall. Sie ist kleiner. Wir müssen daher auch eine Korrektur an unserem Werte  $\sigma$  vornehmen. Wir wollen dies dadurch zum Ausdruck bringen, daß wir der rechten Seite in (7.5) einen Korrekturfaktor  $(1 - \tau_i)$  beigeben ( $\tau_i$  positiv). Bei der Spannungserhöhung bei positivem Innenzylinder ist aus entsprechenden Gründen ebenfalls ein Korrekturfaktor  $(1 - \tau_a)$  hinzuzufügen. In diesem Falle liegt die Quantenerzeugung hauptsächlich am positiven Innenzylinder und es steht ihr als Auffangfläche die volle äußere Zylinderfläche gegenüber. Die Ausnutzung der Quanten ist daher etwas günstiger als bei der ebenen Funkenstrecke ( $\tau_a$  positiv). Im ganzen ergibt sich daher der Polaritätseffekt:

$$\Delta U_P = (2 - \tau_i - \tau_a) \frac{L U_0 g S_\delta}{2 R_i (L \alpha S_\alpha - S_\delta)}. \quad (7.6)$$

Dabei ist  $U_0$  die Durchschlagsspannung im homogenen Feld bei der Schlagweite  $L$ .

Wir vergleichen diesen Wert mit Messungen Schöfers<sup>1)</sup>. Bei diesen lag vor:

$$R_i = 5,15 \text{ mm}; \quad R_a = 10,0 \text{ mm}; \quad L = R_a - R_i = 4,85 \text{ mm}.$$

Es war also  $R_i \sim L$  so, daß, strenggenommen, obige Näherung für den Vergleich nicht ausreicht. Trotzdem ist es nützlich, zu sehen, was Formel (7.6) ergibt. Wir streichen in ihr noch  $S_\delta$  gegen  $L \alpha S_\alpha$ , setzen  $\tau_i + \tau_a \sim \frac{1}{2}$ ,  $g = 0,8$ ,  $L \simeq R_i$ . Dann erhalten wir den einfachen Zuschnitt:

$$\Delta U_P = \frac{S_\delta}{S_\alpha} \cdot \frac{0,6}{\alpha/E}. \quad (7.7)$$

<sup>1)</sup> R. Schöfer, ZS. f. Phys. **110**, 21, 1938.

*Wasserstoff*: Anregungsspannung der ersten Elektronenstufe <sup>1)</sup>:  $V_a = 11,5$  Volt. Ionisierungsspannung:  $V = 16,1$  Volt; und [vgl. (4. 2) und (4. 12)]

$$\frac{S_\delta}{S_\alpha} = \frac{V_i - V_a}{V_i} = \frac{4,6}{16,1} = 0,28.$$

Gemessen:

$$\left. \begin{array}{l} p = 50 \text{ Torr, } U_0 = 865 \text{ Volt} \\ p = 250 \text{ Torr, } U_0 = 3300 \text{ Volt} \end{array} \right\} \Delta U_P = 40 \text{ Volt.}$$

Berechnet:

$$\begin{aligned} E/p &= 35,6 \text{ V/cm} \cdot \text{Torr}; \alpha/E = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ 1/Volt}; \Delta U_P = 45 \text{ Volt}; \\ E/p &= 27,2 \text{ V/cm} \cdot \text{Torr}; \alpha/E = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ 1/Volt}; \Delta U_P = 88 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

*Luft*:  $\frac{S_\delta}{S_\alpha} \sim \frac{1}{2}$ .

Gemessen:

$$\left. \begin{array}{l} p = 50 \text{ Torr; } U_0 = 1540 \text{ Volt; } \\ p = 150 \text{ Torr; } U_0 = 3950 \text{ Volt; } \end{array} \right\} \Delta U_P = 75 \text{ Volt.}$$

Berechnet:

$$\begin{aligned} E/p &= 63,5 \text{ V/cm} \cdot \text{Torr}; \alpha/E = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ 1/Volt}; \Delta U_P = 115 \text{ Volt; } \\ E/p &= 54,2 \text{ V/cm} \cdot \text{Torr}; \alpha/E = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ 1/Volt}; \Delta U_P = 185 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Die berechneten Werte von  $\Delta U_P$  fallen zwar durchweg höher aus als die gemessenen (vgl. die vorige Fußnote). Aber das Ergebnis ist unseres Erachtens durchaus ermutigend. Es wird lohnen, die notwendige weitere Näherung (vgl. oben) in Angriff zu nehmen und die Versuche nochmals zu überprüfen.

### 8. Lichtelektrische Rückwirkung und Durchschlagsenkung bei Bestrahlung.

Bei merklicher Fremdstrahlung bildet sich bereits vor dem Durchschlag, im Bereich des sogenannten dunklen Vorstromes eine Feldverzerrung aus (Fig. 14). Auch hier sei angenommen (vgl. Abschnitt 5), daß, bezogen auf gleiche Spannung, die Gesamtzahl der an der Anode eintreffenden Elektronen durch die Feldverzerrung nicht geändert wird.

Eine Oberflächenionisierung positiver Ionen würde mit der Feldverzerrung wachsen müssen. Erreicht daher im homogenen Feld der Ioni-

<sup>1)</sup> Vgl. Handb. d. Phys. XXIII, 1, II. Aufl., 113, 1933. Indem wir die Anregungsspannung der ersten Elektronenstufe wählen, erhalten wir für  $S_\delta$  und  $\Delta U_P$  eine obere Grenze. Dies ist bei Beurteilung gemessener und berechneter Werte zu berücksichtigen.

sierungsanstieg gerade den Wert 1, so muß er bei derselben Durchschnittsfeldstärke im verzerrten Feld über 1 hinaus steigen. Will man wieder Gleichgewicht erzielen, so muß man die Spannung senken. Die Rechnung ergibt eine Senkung proportional der Wurzel aus der Fremdstromdichte<sup>1)</sup>.

Wir wenden uns der lichtelektrischen Rückwirkung zu<sup>2)</sup>. Es mögen  $N_0$  Fremdelektronen und  $N_r$  Rückwirkungselektronen je  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  die Kathode verlassen. Im ganzen starten somit je  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$

$$N_0 + N_r = N_k \quad (8.1)$$

Elektronen. Nun ist im homogenen Feld (Index  $h$ )

$$N_{r_h} = N_k \sigma \eta \left( \frac{\epsilon}{\delta} \right)_h (e^{\delta_h L} - 1). \quad (8.2)$$

Im verzerrten Feld (Index  $v$ ) entstehen aber mehr Rückwirkungselektronen, nämlich (vgl. Abschnitt 5):

$$N_{r_v} = N_k \sigma \eta \left( \frac{\epsilon}{\delta} \right)_v (e^{\delta_v L} - 1) \left[ 1 + \Delta E_k \cdot g \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\delta}{\epsilon} \right)_v \right]. \quad (8.3)$$

Somit gilt für das verzerrte Feld die Gleichgewichtsbedingung:

$$N_0 + N_k \sigma \eta \cdot \left( \frac{\epsilon}{\delta} \right)_v \cdot (e^{\delta_v L} - 1) \cdot \left[ 1 + \Delta E_k \cdot g \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\delta}{\epsilon} \right)_v \right] = N_k. \quad (8.4)$$

Man dividiere durch  $N_k$  und berücksichtige (2.8) und (2.9), so erhält man:

$$\frac{i_0}{i} e^{\alpha_v L} + \sigma \eta \left( \frac{\epsilon}{\delta} \right)_v (e^{\delta_v L} - 1) \left[ 1 + \Delta E_k \cdot g \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\delta}{\epsilon} \right)_v \right] = 1 \quad (8.5)$$

oder:

$$i e^{\delta_v L} \sigma \eta \cdot \left( \frac{\epsilon}{\delta} \right)_v [1 - e^{-\delta_v L}] \left[ 1 + \Delta E_k \cdot g \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\delta}{\epsilon} \right)_v \right] - i = -i_0 e^{\alpha_v L}. \quad (8.6)$$

Mit  $i_0 = 0$  und mit Vernachlässigung von  $e^{-\delta_v L}$  gegen 1 geht Gleichung (8.6) wie es sein muß in die Gleichung (6.2) über. Die weitere Rechnung vollzieht sich wie in Abschnitt 6. Wir setzen wieder:

$$E_v = E_h - \Delta E_v \quad (8.7)$$

und erhalten unter Benutzung von (6.6) und (6.8)

$$i \cdot e^{\delta_h L} \sigma \eta \left( \frac{\epsilon}{\delta} \right)_h \cdot [1 - e^{-\delta_v L}] \left[ 1 - L \alpha_h \cdot S_a \frac{\Delta E_v}{E_h} \right] \left[ 1 + S_d \cdot \frac{\Delta E_v}{E_h} \right] \\ \cdot \left[ 1 + \Delta E_k \cdot g \cdot \frac{d}{dE} \ln \frac{\delta}{\epsilon} \right] - i = -i_0 e^{\alpha_h L} \left[ 1 - L \alpha_h \cdot S_a \frac{\Delta E_v}{E_h} \right]. \quad (8.8)$$

<sup>1)</sup> W. Rogowski u. W. Fucks, a. a. O. — <sup>2)</sup> Wir weisen noch darauf hin, daß alle Ursachen, die auf quadratische Zusatzerregungen führen, das Wurzelgesetz und eine geradlinig abfallende Charakteristik ergeben; s. W. Rogowski u. A. Wallraff, a. a. O.

Nun ist im Durchschlagspunkt selbst (verschwindende Fremdstrahlung)

$$\sigma \eta \left( \frac{\epsilon}{\delta} \right)_h \cdot e^{\delta_h L} \cdot [1 - e^{-\delta_h L}] = 1. \quad (8.9)$$

Vernachlässigen wir die geringen Unterschiede zwischen  $1 - e^{-\delta_h L}$  und  $1 - e^{-\delta_r L}$ , so reduziert sich unsere obige Gleichung auf:

$$i \left[ 1 - (L \alpha_h \cdot S_a - S_d) \frac{\Delta E_v}{E_h} \right] \left[ 1 + \frac{\Delta E_k}{E_h} \cdot g \cdot S_d \right] - i = -i_0 e^{\alpha_h L}. \quad (8.10)$$

Auf der rechten Seite haben wir noch  $L \delta S_a \frac{\Delta E_v}{E_h}$  gegen 1 gestrichen.

Wir betrachten die mit  $\Delta E_a$  und  $\Delta E_k$  behafteten Glieder als klein gegen 1 und setzen weiter noch, wie in Abschnitt 6,  $\Delta E_k = r i$ .

Es folgt dann mit den Abkürzungen:

$$P_0^* = \frac{r}{E_h} g \cdot S_d, \quad (8.11)$$

$$P_1^* = L \alpha_h S_a - S_d, \quad (8.12)$$

die quadratische Gleichung:

$$P_0^* i^2 - P_1^* i \frac{\Delta E_v}{E_h} = -i_0 e^{\alpha_h L}. \quad (8.13)$$

Mit ihr münden wir in dieselbe quadratische Gleichung ein, die wir bereits früher abgeleitet hatten<sup>1)</sup>. Ganz entsprechend dem Früheren erhalten wir:

$$i = \frac{P_1^*}{2 P_0^*} \frac{\Delta E_v}{E_h} \pm \sqrt{-\frac{i_0 e^{\alpha_h L}}{P_0^*} + \left( \frac{P_1^*}{2 P_0^*} \frac{\Delta E_v}{E_h} \right)^2}. \quad (8.14)$$

Das Maximum des Stromes wird bei verschwindendem Wurzelausdruck erreicht:

$$\frac{\Delta E_v}{E_h} \cdot \frac{P_1^*}{2 P_0^*} = \sqrt{\frac{i_0 e^{\alpha_h L}}{P_0^*}} \quad (8.15)$$

oder bei:

$$\frac{\Delta E_v}{E_h} = \frac{\Delta U}{U_0} = K_2^* \cdot \sqrt{i_0}, \quad (8.16)$$

wo

$$K_2^* = \frac{2}{P_1^*} \sqrt{P_0^* e^{\alpha_h L}}. \quad (8.17)$$

Für die Charakteristik ( $i_0 \rightarrow 0$ ) erhält man aus (8.13) in Übereinstimmung mit (6.10) den bereits früher gefundenen Ausdruck:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = K_1^* i.$$

<sup>1)</sup> W. Rogowski u. W. Fucks, a. a. O.; W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **102**, 183, 1936.

wo

$$K_1^* = \frac{P_0^*}{P_1^*}. \quad (8.18)$$

Es folgt für den Zündstrom:

$$i_z = \frac{K_2^*}{2 K_1^*} \cdot \sqrt{i_0}. \quad (8.19)$$

Führen wir noch die Absättigungsstromdichte ein [vgl. (6.18)]

$$i_a = \frac{E_h}{2r}, \quad (8.20)$$

so erhält man für die *prozentuale* Durchschlagssenkung den durchsichtigeren Ausdruck:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = \frac{200}{(L \alpha_h S_a - S_d)} \sqrt{\frac{i_0 e^{\alpha_h L} \cdot g \cdot S_d}{2 i_a}} \%. \quad (8.21)$$

### 9. Vergleich der Ergebnisse bei Oberflächenionisierung positiver Ionen und bei lichtelektrischer Rückwirkung.

Bei Oberflächenionisierung gilt:

1. Stromspannungscharakteristik bei verschwindendem Fremdstrom ( $i_0 \rightarrow 0$ ):

$$\frac{\Delta U}{U_0} = K_1 i, \quad (9.1)$$

$$K_1 = \frac{S_\gamma}{2 i_a \cdot (L \alpha_h S_a + S_\gamma)}. \quad (9.2)$$

2. Durchschlagsenkung bei Bestrahlung:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = K_2 \sqrt{i_0}, \quad (9.3)$$

$$K_2 = \frac{2}{(L \alpha_h S_a + S_\gamma)} \sqrt{\frac{e^{\alpha_h L} \cdot S_\gamma}{2 i_a}}, \quad (9.4)$$

3. Zündstrom:

$$i_z = \frac{K_2}{2 K_1} \sqrt{i_0} = \sqrt{\frac{2 i_a e^{\alpha_h L}}{S_\gamma}} \sqrt{i_0}. \quad (9.5)$$

4. Polaritätseffekt:

$$\Delta U_P = 2 \cdot \frac{L U_0 S_\gamma}{2 R_i (L \alpha_h S_a + S_\gamma)}. \quad (9.6)$$

Diesen Ausdrücken stellen wir die Ergebnisse bei lichtelektrischer Rückwirkung gegenüber:

## 1. Stromspannungscharakteristik bei verschwindendem Fremdstrom:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = K_1^* i, \quad (9.7)$$

$$K_1^* = \frac{g \cdot S_\delta}{2 i_a (L \alpha_h S_a - S_\delta)}. \quad (9.8)$$

## 2. Durchschlagsenkung bei Bestrahlung:

$$\frac{\Delta U}{U_0} = K_2^* \sqrt{i_0}. \quad (9.9)$$

$$K_2^* = \frac{2}{(L \alpha_h S_a - S_\delta)} \sqrt{\frac{e^{\alpha_h L} g \cdot S_\delta}{2 i_a}}. \quad (9.10)$$

## 3. Zündstrom:

$$i_z = \frac{K_2^*}{2 K_1^*} \sqrt{i_0} = \sqrt{\frac{2 i_a e^{\alpha_h L}}{g S_\delta}} \sqrt{i_0}. \quad (9.11)$$

## 4. Polaritätseffekt:

$$\Delta U_P = (2 - \tau_i - \tau_a) \frac{L U_0 \cdot g \cdot S_\delta}{2 R_i (L \alpha_h S_a - S_\delta)} \quad (9.12)$$

$(\tau_i, \tau_a, \text{ positiv}).$

## Der Vergleich lehrt:

Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten sind unabhängig davon, ob wir in der Oberflächenionisierung positiver Ionen oder in der lichtelektrischen Rückwirkung die entscheidende Ursache des Durchschlags sehen.

Die Koeffizienten  $K$  ändern sich mit der Rückwirkung. Für Werte  $L\delta \gg 1$  wird  $g \sim = 1$ . Ferner verschwinden durchweg  $S_\delta$  und  $S_\gamma$  gegen  $L \alpha_h S_a$ . Den Wert von  $\tau_i + \tau_a$  wollen wir für unseren überschläglichen Vergleich gleich 0 setzen. Dann gehen die Formeln für lichtelektrische Rückwirkung aus denen für positive Ionisierung einfach durch Ersatz von  $S_\gamma$  durch  $S_\delta$  hervor.

Zahlenmäßig bedeutet dies, daß Absenkung und Polaritätseffekt bei Annahme lichtelektrischer Rückwirkung geringer ausfallen (vgl. Fig. 12) als bei positiver Oberflächenionisierung. Nach Fig. 12 ergibt sich bei der Durchschlagsenkung, in der die Wurzel auftritt, eine Herabminderung auf rund  $\frac{1}{2}$ , beim Polaritätseffekt und bei der Stromspannungscharakteristik fallen die Werte sogar auf rund  $\frac{1}{4}$ .

Rogowski und Wallraff<sup>1)</sup> haben bereits erkannt, daß sich bei Voraussetzung positiver Oberflächenionisierung größere Polaritätseffekte ergeben, als man sie beobachtet: Hier kommt also die Herabminderung durch den lichtelektrischen Effekt zweifellos den Beobachtungen entgegen.

<sup>1)</sup> W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **108**, 15, 1938.

Ein Änderung der Oberflächenionisierung positiver Ionen muß selbstverständlich der Änderung der Kathodenfeldstärke  $\Delta E_k$  zugeordnet werden. Bei lichtelektrischer Rückwirkung findet die Änderung der erzeugten Lichtquanten *im ganzen Raum zwischen den Elektroden* statt. Es ist zwar nicht falsch, wenn wir diese Änderung mit der Änderung der Kathodenfeldstärke  $\Delta E_k$  in Beziehung bringen, da sie ja als Charakteristikum der Feldverzerrung aufzufassen ist. Aber wir können sie ebensogut der Änderung der Anodenfeldstärke  $\Delta E_a = -\Delta E_k$  zuordnen. An der Anode selbst findet zwar, wie wir gesehen haben (Fig. 15), eine Herabminderung in der Erzeugung der Lichtquanten statt. Aber schon in nicht weiter Entfernung von ihr vermehrt das verzerrte Feld die Lichtquanten. Folgende Betrachtung erscheint uns nützlich:

Wir hatten im homogenen Feld für die Gesamtzahl der erzeugten Quanten (ohne Berücksichtigung der Absorption) den Wert  $\varepsilon/\alpha (e^{\alpha L} - 1)$

$= \sim \frac{\varepsilon}{\alpha} e^{\alpha L}$  gefunden. Wir fassen diesen Ausdruck so auf, daß die Lichtquantenerzeugung ( $\varepsilon$ ) in unmittelbarer Nähe der Anode durch  $e^{\alpha L}$  Elektronen vor sich geht, und zwar auf einer Strecke von  $1/\alpha$  cm. Dies ergibt unmittelbar den Wert  $\frac{\varepsilon}{\alpha} e^{\alpha L}$ . Bei Berücksichtigung der Absorption ist die Strecke  $\alpha$  durch  $\alpha - k$  zu ersetzen.

Wenn sich nun im verzerrten Feld die Anodenfeldstärke um  $\Delta E_a = -\Delta E_k$  ändert, so wird nach der vorigen schematischen Betrachtung die Erzeugung der Lichtquanten auf den Wert

$$\frac{\varepsilon}{(\alpha - k)} \cdot e^{\alpha L} \left[ 1 + \frac{\Delta E_a}{\left( \frac{\varepsilon}{\alpha - k} \right)} \cdot \frac{d}{dE} \left( \frac{\varepsilon}{\alpha - k} \right) \right] \quad (9.13)$$

gebracht. Die zu Eins hinzutretende Korrektur ist daher gleich:

$$\frac{\Delta E_a}{E_h} \cdot E_h \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\varepsilon}{\alpha - k} \right) = \frac{\Delta E_k}{E_h} \cdot E_h \cdot \frac{d}{dE} \ln \left( \frac{\alpha - k}{\varepsilon} \right) = \frac{\Delta E_k S_\delta}{E_h}. \quad (9.14)$$

Dies ist für große Werte  $L\delta$  genau der Wert, den die strengere Rechnung ergeben hatte.

Läßt man diese einfache Herleitung gelten, dann hat man die Änderung der Lichtquantenerzeugung auf die Änderung der Anodenfeldstärke zu beziehen. Bei positiver Oberflächenionisierung müssen wir also unser Augenmerk auf die *Feldstärkenerhöhung an der Kathode*, bei lichtelektrischer Rückwirkung entsprechend auf die *Feldstärkensenkung an der Anode* richten.

Feldstärkenerhöhung und Feldstärkensenkung wirken im selben Sinne fördernd auf die Erzeugung von zusätzlichen Rückwirkungselektronen. Für den zahlenmäßigen Vergleich war es aber bequemer, an Stelle mit dem negativen Wert  $\Delta E_a$  und dem negativen Wert  $S_e = -S_d$  zu rechnen, die positiven Größen  $\Delta E_k$  und  $S_d$  beizubehalten.

Wir sind es gewohnt, den Koeffizienten  $\gamma$  aus Durchschlagswerten zu berechnen:

$$\gamma = \frac{1}{(e^{\alpha L} - 1)}. \quad (9.15)$$

Es war auch bekannt, diesen Koeffizienten nicht als Folge von Oberflächenionisierung positiver Ionen anzusehen, sondern in ihm eine Zusammenfassung mehrerer Rückwirkungsarten zu sehen. Wir wollen in Zukunft diesen  $\gamma$ -Wert mit seiner komplexen Bedeutung von dem eigentlichen Koeffizienten  $\gamma_p$  der positiven Ionisierung unterscheiden.

Ist auch bei lichtelektrischer Rückwirkung der Ansatz (9.15) noch zulässig? Bekanntlich ist dies bei verschwindender Absorption zu bejahen. Es stimmt alsdann  $\gamma$  einfach mit  $(\varepsilon/\alpha) \sigma \eta$  überein. Diese Frage ist aber auch zu bejahen, wenn wir Absorption berücksichtigen. Denn befinden wir uns im Weitdurchschlagsgebiet, so lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sigma \eta \left( \frac{\varepsilon}{\alpha - k} \right) e^{-kL} (e^{\alpha L} - e^{kL}) = 1 \quad (9.16)$$

oder angenähert:

$$\sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha - k} e^{-kL} e^{\alpha L} = 1. \quad (9.17)$$

Hier haben wir, was zulässig ist,  $e^{kL}$  gegen  $e^{\alpha L}$  vernachlässigt. Gehen wir zum zweiten Grenzfall, dem Nahdurchschlag, über, so können wir in der Klammer (9.16)  $e^{kL}$  durch  $1 + kL$  ersetzen. Da im Nahdurchschlag wegen der hohen  $\alpha$ -Werte erst recht  $k$  gegen  $\alpha$  zu streichen ist, kann man setzen:

$$\sigma \eta \frac{\varepsilon}{(\alpha - k)} e^{-kL} (e^{\alpha L} - 1). \quad (9.18)$$

In beiden Grenzfällen können wir daher  $\gamma$  mit  $\sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha - k} e^{-kL}$  identifizieren (vgl. auch Abschnitt 12).

Kann man nun aus gemessenen  $\gamma$ -Werten auf die Art der Rückwirkung zurückschließen? Am einfachsten liegt der Fall, wenn für  $\gamma$  monoton mit der Feldstärke  $E/p$  fallende Werte gemessen werden. Ein solcher Fall ist mit rein positiver Oberflächenionisierung nicht zu erklären. Kruithoff

und Penning<sup>1)</sup> haben bei Neon einen solchen  $\gamma$ -Verlauf gefunden (vgl. Fig. 17). Sie haben auch bereits den Anstieg der  $\gamma$ -Werte bei niedrigen

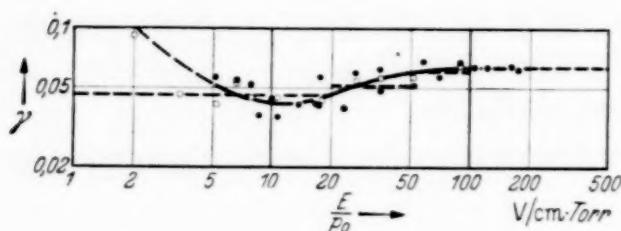


Fig. 17.  $\gamma$  für Neon, nach Kruithoff und Penning.

$E/p$ -Werten durch lichtelektrische Rückwirkung erklärt<sup>2)</sup>. In diesem Gebiet müßten Durchschlagsenkungen bei Bestrahlung in der von uns gedeuteten Weise eine notwendige Folge sein. Den nur angenähert horizontalen

Verlauf der  $\gamma$ -Funktion schreibt Penning der Oberflächenionisierung positiver Ionen zu. Nach unseren Darlegungen könnte auch hier noch ein Teil lichtelektrischer Rückwirkung zum Ausdruck kommen.

Im allgemeinen werden aber  $\gamma$ -Werte gemessen, die mit der Feldstärke monoton steigen. Hier ist die Frage, ob allein positive Oberflächenionisierung oder ob auch lichtelektrische Rückwirkung und Absorption vorliegt, nicht ohne weiteres zu entscheiden. Denn da  $L$  mit wachsendem Werte  $E$  absinkt, steigt  $e^{-kL}$  mit zunehmender Feldstärke  $E$  an und kann unter Umständen bei genügend kleinen Feldstärken so stark ansteigen, daß der Abfall von  $\varepsilon/\delta$  mit  $E$  überkompensiert wird und der Wert von  $(\varepsilon/\delta) e^{-kL}$  mit der Feldstärke ansteigt, genau wie dies bei positiver Oberflächenionisierung erwartet werden muß. Daß es Fälle gibt, bei denen sich bei lichtelektrischer Wirkung ein mit der Feldstärke steigender  $\gamma$ -Wert ergeben kann, hat Schade bereits nachgewiesen<sup>3)</sup>. In solchen Fällen müssen zur Entscheidung über den Vorrang der Rückwirkungsart Versuche hinzugezogen werden, wie sie Raether und Costa<sup>4)</sup> vorgeschlagen haben. Immerhin ist es von Vorteil, aus den Formeln (9.1) bis (9.12) abschätzen zu können, was bei dem einen oder anderen Grenzfall erwartet werden kann.

Wir hatten früher unter Voraussetzung positiver Ionisierung bei der Herleitung der Gesetzmäßigkeiten für  $\gamma$  einen Ausdruck von der Form  $\gamma = \alpha_1 e^{-\alpha_2/E}$  vorgeschlagen. Bei lichtelektrischer Rückwirkung trat an seine Stelle der Wert  $\delta/\varepsilon \approx \alpha/\varepsilon$ , für den ein Ausdruck von der Form  $\alpha/\varepsilon = \alpha_1 e^{\alpha_2/E}$  als naheliegend nachgewiesen wurde (Abschnitt 3). Auch

<sup>1)</sup> A. A. Kruithoff u. F. M. Penning, Physica **4**, 441, 1937. — <sup>2)</sup> A. A. Kruithoff u. F. M. Penning, ebenda **5**, 203, 1938. Der Anstieg von  $\gamma$  bei kleinen Feldstärken ist nach diesen Verfassern in Krypton und Xenon noch wesentlich stärker als in Neon. — <sup>3)</sup> R. Schade, a. a. O. — <sup>4)</sup> H. Costa u. H. Raether, Naturwissensch. **26**, 593, 1938.

hier werden unsere früheren Ansätze durch die vorliegende Untersuchung gestützt.

*10. Weit- und Nahdurchschlag. Oberflächenionisierung positiver Ionen und lichtelektrische Rückwirkung.*

Ersetzt man in der Gleichgewichtsbedingung den Feldbereich  $L$  durch den Quotienten  $U/E$ , so erhält man bei Oberflächenionisierung positiver Ionen die Forderung:

$$\gamma_p \left( e^{\frac{\alpha}{E} U} - 1 \right) = 1 \quad (10.1)$$

oder

$$U = \frac{E}{\alpha} \ln \left( \frac{1}{\gamma_p} + 1 \right). \quad (10.2)$$

Den Bruch  $E/\alpha$  kann man sich durch die Cotangente des Neigungswinkels  $\psi$  einer Nullpunktsehne veranschaulichen (Fig. 3). Offensichtlich durchläuft  $E/\alpha$  bei der Tangentialfeldstärke ein Minimum (Maximum von  $\alpha/E$ ). In

Fig. 18 haben wir die Faktoren  $E/\alpha$  und  $\ln \left( \frac{1}{\gamma_p} + 1 \right)$  gestrichelt aufgetragen [vgl. (10.2)], wobei wir, entsprechend unseren Anschauungen von der positiven Oberflächenionisierung für  $\gamma_p$  eine monoton mit  $E$  steigende, für  $\ln \left( \frac{1}{\gamma_p} + 1 \right)$  eine monoton fallende Funktion gewählt haben.

Wir setzen vorübergehend  $\gamma_p = \text{const} = \gamma_0$ . Dann wird aus (10.2)

$$U = \frac{E}{\alpha} \text{const}' = \frac{E \cdot e^{\frac{B_i}{E/\alpha}}}{p A_i} \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma_0} \right). \quad (10.3)$$

$U$  erreicht ebenso wie  $E/\alpha$  für die Tangentialfeldstärke  $E = E_t$  ein Minimum (vgl. Fig. 3 und 18):

$$U_{\min} = \frac{B_i e}{A_i} \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma_0} \right).$$

In dem besonderen Falle  $\gamma_p = \gamma_0$  gilt:

$$U = \frac{U_{\min} \cdot E/\alpha}{(E/\alpha)_{\min}}. \quad (10.4)$$

Hierzu gehört die dünn ausgezogene Kurve Fig. 18, die wir *Vergleichskurve* nennen wollen<sup>1)</sup>. Die knieförmige Gestalt der  $\alpha$ -Kurve (zwei Schnittpunkte der Nullpunktsehne) hat offensichtlich die V-förmige Gestalt der Durchschlagskurve zur Folge.

<sup>1)</sup> Obige Vergleichskurve stimmt bei passender Wahl von  $\gamma$  überein mit der von v. Engel u. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. II, S. 45, für die Anfangsspannung berechneten Kurve. Dort ist die Vergleichskurve als Funktion von  $pL$ , oben als Funktion von  $E$  dargestellt.

Wir lassen nun die Voraussetzung eines konstanten  $\gamma_p$ -Wertes fallen. Dann haben wir nach (10. 2) die Ordinaten der stark und schwach gestrichelt ausgezogenen Kurven in Fig. 18 miteinander zu multiplizieren (*Hauptkurve*). Gegenüber der Vergleichskurve ergeben sich folgende Änderungen: Das Minimum der Durchschlagsspannung sinkt bei der Hauptkurve auf tiefere Werte und rückt nach höheren Feldstärken. Unterhalb der Tangentialfeldstärke liegen bei der Hauptkurve, bezogen auf gleiche Feldstärke, die  $U$ -Werte höher, oberhalb der Tangentialfeldstärke liegen sie niedriger. Die

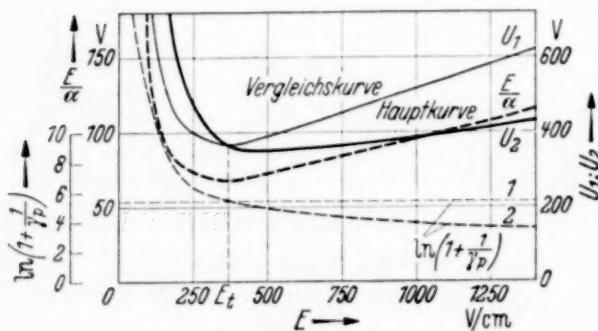


Fig. 18. Vergleichs- und Hauptkurve ( $U_1$ ;  $U_2$ ) für Luft in Abhängigkeit von  $E/p$ . Monoton mit  $E/p$  steigender  $\gamma$ -Wert.  $E/\alpha$  stark gestrichelt,  $\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_p}\right)$  dünn gestrichelt.

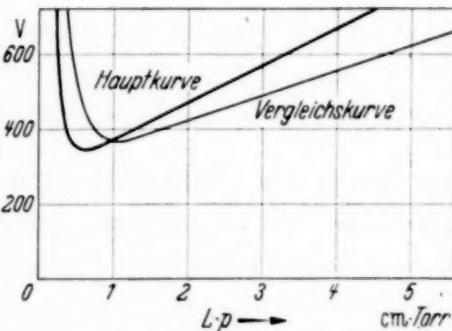


Fig. 19. Vergleichs- und Hauptkurve für Luft, in Abhängigkeit von  $Lp$ . (Vgl. Fig. 18.)

Hauptkurve geht (abgesehen von einer gewissen Verzerrung) aus der Vergleichskurve durch Rechtsverschiebung und Senkung hervor. In Fig. 19 haben wir noch Vergleichs- und Hauptkurven in dem üblichen  $U$ - $L$ -Diagramm herausgezeichnet. Bei dieser Darstellung geht die Hauptkurve aus der Vergleichskurve (im wesentlichen) durch Linksverschiebung und Senkung hervor.

Bei *lichtelektrischer Rückwirkung* gilt die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sigma \eta \frac{\epsilon}{\delta} \left( e^{\frac{\delta}{E} U} - 1 \right) = 1, \quad (10. 5)$$

$$U = \frac{E}{\delta} \ln \left( 1 + \frac{\delta}{\sigma \eta \epsilon} \right). \quad (10. 6)$$

In Fig. 20 haben wir die bekannte  $\alpha$ -Kurve für Luft aufgetragen und im Abstand  $OQ = k/p$  zur  $E$ -Achse eine Parallelle gezogen.

Die von ihr aus gemessenen Ordinaten stellen die Werte  $\alpha - k = \delta$  dar. Dabei haben wir die Strecke  $OQ$  50 mal größer aufgetragen, als sie nach den im Schrifttum vorliegenden Angaben sein sollte ( $k/p = 0,0088 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ ). Den Wert von  $E/\delta$  veranschaulichen wir uns durch die Cotangente der von  $Q$  aus gezogenen Sehne ( $E/\delta = \text{ctg } \chi$ , Fig. 20). Praktisch stimmt bei hohen

Feldstärken  $\delta$  mit  $\alpha$  überein. In Fig. 21 haben wir wieder beide Faktoren der rechten Seite der Gleichung (10.6) gestrichelt aufgetragen.

Dabei haben wir für  $\ln\left(1 + \frac{\delta}{\sigma\eta\epsilon}\right)$  nunmehr eine mit  $E$  monoton steigende Funktion gewählt. Zunächst erleichtern wir uns auch hier die Übersicht durch Annahme eines konstanten Wertes von

$$\frac{\sigma\eta\epsilon}{\delta} = \Gamma_0.$$

Dann gilt ähnlich wie vorhin:

$$U = \frac{E}{\delta} \text{ const}' \quad (10.7)$$

oder

$$U = \frac{U_{\min} \cdot E/\delta}{(E/\delta)_{\min}}. \quad (10.8)$$

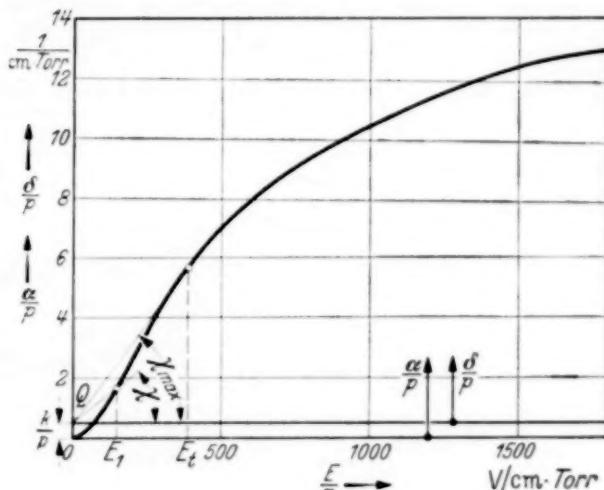


Fig. 20.  $\alpha/p$ ;  $\delta/p$ ;  $k/p$ ; Tangentialfeldstärke  $E_t$ .

Wir nennen wieder die zu  $\Gamma_0 = \text{const}$  gehörige Durchschlagskurve: *Vergleichskurve* (Fig. 21, dünn ausgezogen).

Steigt nun  $\ln\left(1 + \frac{\delta}{\sigma\eta\epsilon}\right)$  monoton mit  $E$  an (dünn ausgezogen, Fig. 21), so ergeben sich folgende Änderungen gegenüber der Vergleichskurve: Das Minimum liegt tiefer und verschiebt sich nunmehr nach *niedrigeren* Feldstärken. Die Hauptkurve geht in Fig. 21 aus der Vergleichskurve (im wesentlichen) durch Linksverschiebung und Senkung hervor. In dem üblichen  $U$ - $L$ -Diagramm liegt die Hauptkurve rechts von der Vergleichskurve und etwas gesenkt (Fig. 22).

Wir bestimmen noch die gegenseitige Lage der Vergleichskurven bei positiver Oberflächenionisierung und bei lichtelektrischer Rückwirkung. Es sei vorausgesetzt  $\Gamma_0 < \gamma_0$ .

Für beide Vergleichskurven gilt:

$$U_{\gamma_0} = \frac{E}{\alpha} \ln\left(\frac{1}{\gamma_0} + 1\right), \quad (10.9)$$

$$U_{R_0} = \frac{E}{\delta} \ln\left(\frac{1}{\Gamma_0} + 1\right). \quad (10.10)$$

Somit folgt:

$$\frac{U_{\Gamma_0}}{U_{\gamma_0}} = \frac{\alpha}{\delta} \frac{\ln\left(\frac{1}{\Gamma_0} + 1\right)}{\ln\left(\frac{1}{\gamma_0} + 1\right)}. \quad (10.11)$$

Nun ist  $\frac{\alpha}{\delta} = \left(\frac{\alpha}{\alpha - k}\right)$  immer größer als 1. Bei der Voraussetzung  $\Gamma_0 < \gamma_0$  übertrifft auch das Verhältnis der Logarithmen den Wert Eins.

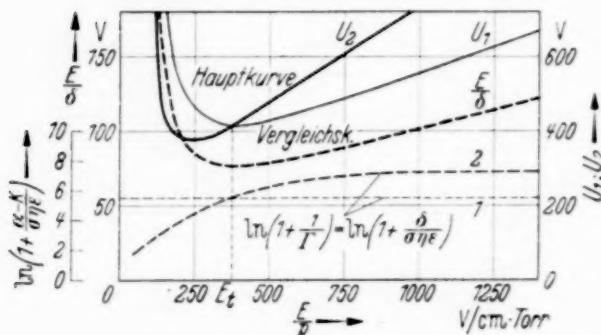


Fig. 21. Vergleichs- und Hauptkurve in Abhängigkeit von  $E/p$ . Monoton fallende  $\Gamma$ -Werte.

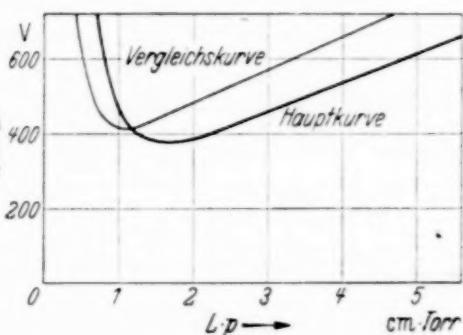


Fig. 22. Vergleichs- und Hauptkurve bei monoton fallendem  $\Gamma$ -Wert in Abhängigkeit von  $Lp$ .

Es kommen daher der Vergleichskurve bei lichtelektrischer Rückwirkung überall höhere Spannungen zu als der Vergleichskurve bei positiver Oberflächenionisierung.

Mit der Voraussetzung  $\Gamma_0 < \gamma_0$  wird somit die *Vergleichskurve bei lichtelektrischer Rückwirkung* *vollständig von der Vergleichskurve bei positiver Oberflächenionisierung eingeschlossen* (Fig. 23). Für  $\Gamma_0 \gg \gamma_0$  würde natürlich das Umgekehrte eintreten müssen.

Berücksichtigen wir noch die positive Volumenionisierung  $\beta$  und nehmen wir an, es sei  $(\beta/\alpha)_0 \ll \Gamma_0$ , so würde hierzu eine Vergleichskurve gehören, die nunmehr völlig von der lichtelektrischen Vergleichskurve eingeschlossen würde und etwa wie die gestrichelt gezogene Kurve Fig. 23 verlaufen würde.

Man muß mit folgenden Möglichkeiten rechnen:

1. Die wirkliche und beobachtbare Durchschlagskurve sei im wesentlichen nur durch die positive Oberflächenionisierung bestimmt (stark ausgezogen, Fig. 23). In diesem Falle würden wir auch bei alleiniger lichtelektrischer Rückwirkung eine Durchschlagskurve ähnlicher Gestalt erwarten (dünn ausgezogen, Fig. 22). Aber diese würde völlig innerhalb des von der wirklichen Durchschlagskurve umgrenzten Bereiches liegen müssen (Fig. 23). Dies ist nicht ohne Bedeutung für die Beurteilung des zeitlichen Ablaufes des Durchschlags. Denn Feldzusammenschnürungen (Punkt  $P$ , Fig. 23),

die im Verlauf des Durchschlags infolge der wachsenden Raumladung unausbleiblich sind, würden besonders rasch vor sich gehen, wenn erst Feldbereich und Spannung in den von der lichtelektrischen Durchschlagskurve umrahmten Bereich fallen und dabei die lichtelektrische Instabilität in Gang setzen.

Überspannungen, die bereits beim Durchlaufen des ersten Elektrons eine starke Feldverzerrung bewirken können ( $P'$ , Fig. 23), würden sofort

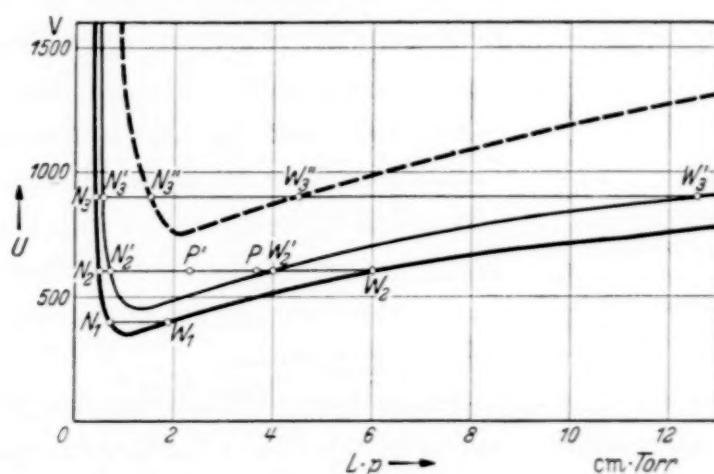


Fig. 23. Gegenseitige Lage der Vergleichskurven bei verschiedenen starker Rückwirkung.  
Beispieleweise stark ausgezogene Kurve: positive Oberflächenionisierung;  
dünn ausgezogene Kurve: lichtelektrische Rückwirkung; gestrichelte Kurve:  
positive Volumenionisierung.

den lichtelektrischen Durchschlag mit seiner raschen Aufbauzeit herbeiführen, während sich beim statischen Durchschlag anfänglich die Aufbauzeit ganz nach der Ionenbeweglichkeit richten würde.

2. Die wirkliche Durchschlagskurve sei im wesentlichen nur durch lichtelektrische Wirkung bedingt. In diesem Falle würde umgekehrt die Durchschlagskurve, die den positiven Ionen entsprechen würde, völlig innerhalb des von der wirklichen Durchschlagskurve eingeschlossenen Bereiches liegen. Dann würde in Fig. 23 die dünn ausgezogene Kurve der Oberflächenionisierung positiver Ionen, die stark ausgezogene der lichtelektrischen Wirkung zuzuordnen sein. Es findet zwar in dem gemeinsamen Gebiet eine unterstützende Wirkung beider Rückwirkungen statt, es erfolgt aber keine auffällige Veränderung der ohnehin außerordentlich kurzen Durchschlagszeit.

3. Im Nahdurchschlagsgebiet und dem ihm angrenzenden Gebiet überwiege die positive Oberflächenionisierung, im Weitdurchschlagsgebiet komme es zu einer überwiegenden lichtelektrischen Rückwirkung. Ein solcher Fall ist möglich, wenn, bezogen auf die Vergleichskurven, die Verschiebung der Durchschlagskurven nach rechts bei lichtelektrischer Rückwirkung (Fig. 22)

und nach links bei Oberflächenionisierung positiver Ionen (Fig. 19) eine gewisse Größe erreicht (Fig. 24). Es müßte dann folgendes beobachtet werden:

Im Nahdurchschlagsgebiet und in der Nähe des Durchschlagsminimums (Linie  $WN$ , Fig. 24) ordnet sich die Zeit, die die Ausbildung des Durchschlags erfordert, bei nicht zu großen Überspannungen der Ionenbeweglichkeit zu. Bei höheren Spannungen des Weitdurchschlagsgliedes ( $W_1N_1$ , Fig. 23) beginnt die Durchschlagsentwicklung mit den kurzen Zeiten, die der lichtelektrischen Rückwirkung eigentümlich sind. Die Endphase, die wir gewöhnlich erst im Kathodenoszillogramm beobachten<sup>1)</sup>, wird wieder durch die Ionenbeweglichkeit bestimmt ( $N_1N_2$ , Fig. 24). Die hierfür erforderlichen Zeiten sind aber sehr kurz, weil hier bereits der Feldbereich sehr klein geworden ist.

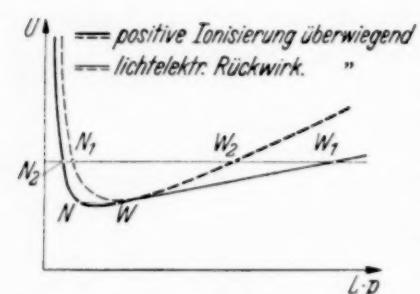


Fig. 24. Durchschlagskurve. Bei kleinem  $L_p$  soll die positive Ionisierung, bei großem  $L_p$  die lichtelektrische Rückwirkung überwiegen.

4. Es überwiege im Gegensatz zu 3 die lichtelektrische Rückwirkung im Nahdurchschlagsgebiet und die positive Oberflächenionisierung im Weitdurchschlagsgebiet.

Es gibt Gründe, die für den Fall 3 sprechen:

Die Feldstärke beim Durchschlagsminimum liegt z. B. bei Luft, Wasserstoff und Kohlensäure und, soweit wir sehen, bei allen Molekülgasen beträchtlich *oberhalb* der Tangentialfeldstärke<sup>2)</sup>.

Dieses deutet auf eine wesentliche Mitwirkung eines mit der Feldstärke steigenden  $\gamma$ -Wertes hin, also, soweit wir zur Zeit urteilen können, der positiven Ionen hin. Da gerade die Umgebung des Durchschlagsminimums nach dem Dargelegten besonderes Interesse erweckt, habe ich der leichteren Übersicht wegen in Fig. 25 einige bekannte Durchschlagskurven nochmals aufgeführt und die Lage der Tangentialfeldstärken und der Durchschlagsminima eingetragen.

Wir tragen ferner den Wert von  $\alpha L$  beim Durchschlag in Abhängigkeit von  $L$  auf und berücksichtigen dabei auch sehr kleine Schlagweiten. Wenn hier auch die Townsendsche Darstellung, die eine Ausglättung über viele Stoßprozesse vornimmt, nur als rohe Näherung anzusehen ist, so geht doch genügend sicher hervor, daß mit abnehmender Schlagweite  $L$  der Wert von  $\alpha L$  rapide abnimmt. Denn  $\alpha$  liegt hier in der Nähe seiner Maximalwerte

<sup>1)</sup> W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 1, 1936; H. Raether, ebenda **112**, 486, 1939. — <sup>2)</sup> Bei Neon und Argon stimmt die Feldstärke beim Durchschlagsminimum praktisch mit der Tangentialfeldstärke überein.

und nimmt daher ungefähr die Werte  $\alpha_{\max} L$  an. So ist bei Luft im Durchschlagsminimum  $E/p = 720$  Volt/cm Torr,  $\alpha/p = 8,8 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ . Der von Schade angegebene Wert  $k/p$  beträgt für Luft  $0,009 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ , also rund  $1/1000$  des vorigen ( $\alpha/p$ )-Wertes. Das Anstiegstempo der  $\alpha L$ -Werte mit  $L$  beträgt daher im Nahdurchschlagsgebiet rund nur  $1/1000$  des im äußersten Weitdurchschlagsgebiet beobachteten. Erst bei großer Schlagweite steigen die  $\alpha L$ -Werte langsam, wie dies Schade gezeigt hat, mit  $L$  an. Fig. 26

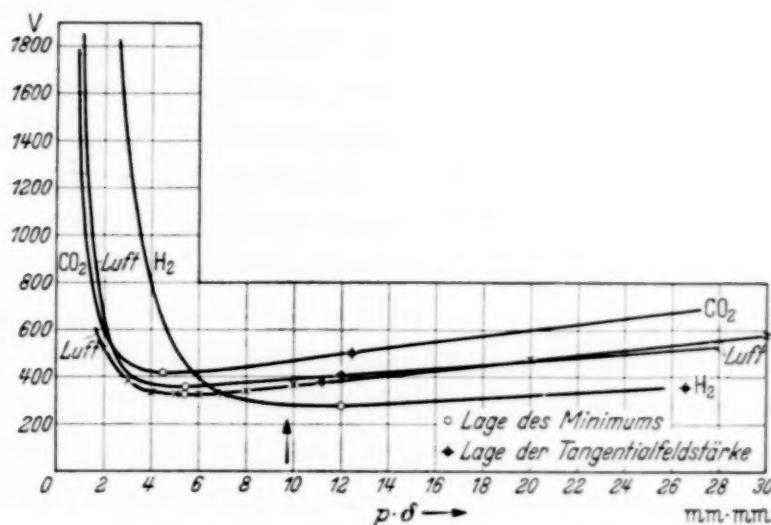


Fig. 25. Durchschlagskurven in der Nähe des Durchschlagsminimums.  
Luft, Wasserstoff und Kohlensäure. Gegenseitige Lage von Durchschlagsminimum und Tangentialfeldstärke.

zeigt die  $\alpha L$ -Werte bei kleinen Abständen. Ferner ist der von Schade angegebene geradlinige Anstieg bei großen  $Lp$ -Werten, der in unserem Maßstab praktisch mit einer Parallelen im Abstand  $Lp = 8,6$  zusammenfällt, eingetragen. Es liegt nahe, zwei Prozesse für den Durchschlag als bestimmend anzusehen. Ordnen wir den langsamen Anstieg der lichtelektrischen Wirkung zu, so scheint es nicht abwegig zu sein, den starken Anstieg bei kurzen Schlagweiten der positiven Ionisierung zuzuschreiben, zumal hier die zugehörigen  $\gamma$ -Werte mit den aus direkten Versuchen gewonnenen Werten zur Not in Einklang zu bringen wären. Aber die angekündigten Versuche von Raether und Costa<sup>1)</sup> sprechen gegen Fall 3 und für Fall 2. Denn nach diesen soll in Wasserstoff noch bis zu einem Werte  $E/p = 300$  Volt pro cm  $\text{Torr}^{-1}$ , also noch bis in das Nahdurchschlagsgebiet hinein (vgl. den Pfeil Fig. 25), rein lichtelektrische Rückwirkung vorliegen. Wie dieser Befund mit den eben erörterten Tatsachen in Einklang zu bringen ist, muß der späteren Forschung vorbehalten bleiben.

<sup>1)</sup> H. Costa u. H. Raether, Naturwissensch. **26**, 593, 1938.

Vielleicht trägt folgendes zur Klärung bei: Zunächst wird man beachten müssen, daß Messungen des Durchschlags und der Ionisierungszahl  $\alpha$  bisher nicht an ein und derselben Probe durchgeführt wurden. Wie weit man es also beim Vergleich mit identischen Gasen zu tun hat, muß dahingestellt bleiben.

Daß hier eine erhebliche Quelle der Unsicherheit vorliegen kann, zeigen neuere Versuche von Hale<sup>1)</sup>. Hale findet bei Wasserstoff  $\alpha$ -Werte, die etwa 30% niedriger liegen als die üblich angegebenen<sup>2)</sup>. Leider kann man sich aus der kurzen Angabe Hales kein Bild von der zugehörigen Änderung der Tangentialfeldstärke machen. Nach Hale soll ferner

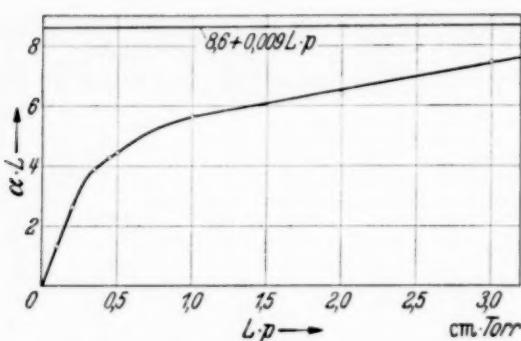


Fig. 26.  $\alpha L$ -Werte bei Durchschlag bei kleinen und großen  $L_p$ -Werten.

bei Wasserstoff  $\gamma$  nicht monoton ansteigen, sondern bei  $E/p = 100$  ein Maximum und bei  $E/p = 200$  Volt/cm Torr ein Minimum aufweisen<sup>3)</sup>. Ähnliche  $\gamma$ -Kurven hat auch Bowls<sup>4)</sup> in Stickstoff gefunden. Man kann den ersten Anstieg von  $\gamma$  bei kleinen Werten  $E/p$ , wenn man will, durch lichtelektrische Rückwirkung und Absorption deuten. Denn Messungen von  $\gamma$  sind bei kleinen Feldstärken nur bei großen  $L$ -Werten möglich. Mit wachsendem Wert  $E/p$  verschiebt sich der Bereich, der für eine  $\gamma$ -Messung in Betracht kommt (Nähe des Durchschlags), zu kleinen  $L$ -Werten. Das Maximum von  $\gamma$  und der darauf folgende Abfall könnten daher so erklärt werden, daß in diesem Gebiete die Absorption zurücktritt und nunmehr der Abfall von  $\varepsilon/\alpha$  mit  $E/p$  zur Geltung kommt. Es ist naheliegend, das Minimum mit dem darauffolgenden erneuten Anstieg der  $\gamma$ -Werte dem Eingreifen positiver Ionisierung zuzuschreiben. Man kann es aber auch durch lichtelektrische Einflüsse deuten. Denn je höher der Wert von  $E/p$  steigt, um so höher wächst die Spannung je mittlere freie Weglänge  $U_\lambda = E/p \cdot \lambda_0$ . Bei Wasserstoff und einer mittleren freien Weglänge  $\lambda_0$  von rund  $1/30$  cm ergibt sich z. B. bei  $E/p = 40$  Volt/cm Torr  $U_\lambda = 1,33$  Volt, bei  $E/p = 400$  Volt/cm Torr  $U_\lambda = 13,3$  Volt. Es ist also vorauszusehen, daß bei niedrigen  $E/p$ -Werten vorzugsweise nur die unteren Energiestufen angeregt wurden, während bei hohen  $E/p$  vorzugsweise die hohen Energie-

<sup>1)</sup> D. H. Hale, Phys. Rev. **54**, 241, 1938. — <sup>2)</sup> J. S. Townsend und Hurst, Phil. Mag. **8**, 738, 1904. — <sup>3)</sup> Eine ähnliche Anomalie ist auch bei Luft vorhanden. Vgl. W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 556, 1931.

<sup>4)</sup> W. E. Bowls, Phys. Rev. **53**, 293, 1938.

stufen nahe der Ionisierungsspannung und unter Umständen höher gelegene Stufen angeschlagen werden. Hierdurch wird die Quantenausbeute  $\eta$  heraufgesetzt, und bei dem langsamen Abfall von  $\epsilon/\alpha$  bei hohen  $E/p$ -Werten genügt bereits eine mäßige Heraufsetzung von  $\eta$ , um wieder ein Ansteigen von  $\gamma$  zu erzwingen. Auch das Anwachsen von  $\sigma$  bei höheren Feldstärken (kleinen Elektrodenabständen) wirkt in gleichem Sinne.

### 11. Übergang zur Glimmentladung. Spannungszusammenbruch.

Es ist früher nachgewiesen worden, daß der Nahdurchschlag in verwandtschaftlicher Beziehung zu den anomalen Kathodenfällen steht. Kathodenfall und Kathodendunkelraum müssen (angenähert) mit der Spannung und zugehöriger Schlagweite des Nahdurchschlags übereinstimmen. Es konnte weiter gezeigt werden, daß die mit dem Durchschlag entstehende Raumladung die Entladung zu stabilisieren vermag<sup>1)</sup>.

Wir hatten weiter früher dargelegt, daß der Spannungszusammenbruch am Durchschlagsende zwei Ursachen zuzuschreiben ist: Den großen Stromdichten der Funkenstrecke und dem Unvermögen unserer Spannungsquellen, bei großer Stromentnahme eine konstante Spannung aufrechtzuerhalten (vgl. auch Abschnitt 12).

Wir hatten unsere früheren Folgerungen dadurch begründet, daß bei ideal konstanter Spannung der Ionisierungsanstieg

$$\mu = \gamma (e^{\alpha L} - 1)$$

bei stetig sich verkleinerndem Feldbereich ( $L = U/E$ ) zunächst ansteigt, beim Weitdurchschlag (Punkt  $W$ , vgl. Fig. 27) den Wert 1 erreicht, dann im Gebiet zwischen Weit- und Nahdurchschlag ein unter Umständen hohes Maximum erreicht, beim Nahdurchschlagspunkt  $N$  wieder auf 1 herabsinkt und schließlich unter 1 abfällt. Diese Veränderung des Ionisierungsanstiegs begründet überzeugend das Abklingen von einmalig eingeleiteten Entladungen im Gebiet rechts von  $W$ , Fig. 27, das Einsetzen des Durchschlags im Weitdurchschlagspunkt  $W$  und die Stabilisierung einer Entladung bei Feldbereichen links von  $N$ .

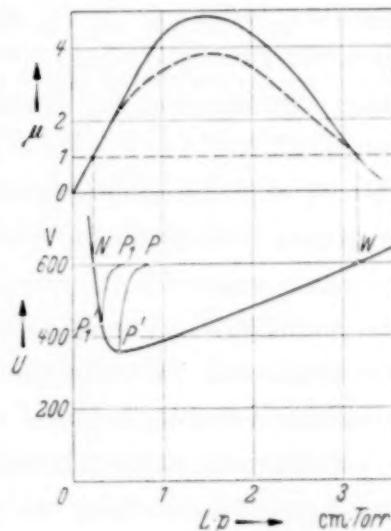


Fig. 27. Änderung des Ionisierungsanstiegs bei sich stetig verkleinerndem Feldbereich. Bildpunkt der Entladung. Bildpunktcurven.

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellung bei W. Rogowski, a. a. O.

Dies Ergebnis beruht auf der experimentellen Tatsache, daß zu ein und derselben Spannung im allgemeinen zwei Feldbereiche gehören (Fig. 27; V-förmige Durchschlagskurve). *Es ist unabhängig von jeder besonderen Vorstellung, die wir uns über die Rückwirkung machen.* Nun haben wir nachgewiesen, daß auch bei alleiniger lichtelektrischer Rückwirkung die Durchschlagskurve nichts von ihrer V-förmigen Gestalt einbüßt. Wir können daher die früheren Ergebnisse in qualitativer Hinsicht in vollem Umfang unmittelbar auf die lichtelektrische Rückwirkung übertragen. Auch die Absorption der Strahlung kann hieran nichts ändern, da wir sie bei Begründung der V-förmigen Gestalt der Durchschlagskurve voll berücksichtigt haben [vgl. (10. 5) und (10. 6)].

Wenn auch in *qualitativer* Hinsicht bei lichtelektrischer Rückwirkung keine anderen Ergebnisse zu erwarten sind als bei Oberflächenionisierung positiver Ionen, so bleibt es eine wichtige Frage, ob auch in *quantitativer* Hinsicht die beobachtete Glimmentladung lichtelektrisch erklärt werden kann. Soweit man zur Zeit urteilen kann, spricht alles für ein Überwiegen des Einflusses der positiven Oberflächenionisierung. Denn mit dem Werte  $\varepsilon/\alpha = 1$  und mit einer Quantenausbeute von der Größenordnung  $10^{-4}$  kommt man zu  $e^{\alpha L}$ -Werten von mindestens  $2 \cdot 10^4$ . Die Erfahrung zeigt aber, daß für den normalen Kathodenfall in Luft  $e^{\alpha L}$ -Werte von etwa 100 und weniger bereits genügen. Bei lichtelektrischer Rückwirkung müßten wir daher schon zur Erklärung der Glimmentladung hohe Werte von  $\eta$  zulassen<sup>1)</sup>. Hier wird der Versuch weitere Aufklärungsarbeit leisten müssen.

Ergänzend sei noch folgendes hinzugefügt:

Beim Durchschlag sorgt die sich entwickelnde Raumladung dafür, daß sich der (äquivalente) Feldbereich von großen zu kleinen Werten zusammenzieht (Längsinstabilität). Man kann in erster Näherung den jeweiligen Zustand der Funkenstrecke während des Durchschlags durch einen Bildpunkt  $P$  im  $U-L$ -Diagramm und die durchlaufenen Zustände durch eine Linie darstellen, die einen Weit- mit einem Nahdurchschlagspunkt verbinden (Fig. 27). Diese Darstellung vermag überzeugend und anschaulich die Haupteigenschaft des Spannungszusammenbruchs zu erklären: *Stromsteigung bei sinkender Spannung*<sup>2)</sup>. Solange der Bildpunkt im Ge-

<sup>1)</sup> Daß bei genügend kurzwelliger Strahlung hohe Werte der Ausbeute erzielt werden können, beweist die Arbeit von C. Kenty, Phys. Rev. **44**, 891, 1933, in der im extremen Ultraviolet  $\eta$ -Werte von  $1/100$  bis  $1/10$  nachgewiesen werden. — <sup>2)</sup> Diese Darstellung ist, wie schon wiederholt mitgeteilt, nur eine Näherung. Schon beim ebenen Problem erfolgt die Bewegung des Bildpunktes in einem dreidimensionalen Gebiet (vgl. W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 1, 1936). Doch gibt obige einfache Darstellung das Charakteristische richtig wieder.

biete zwischen Weit- und Nahdurchschlag bleibt, bleibt die Instabilität erhalten, auch wenn die Spannung dabei sinken sollte.

In Fig. 28 sind zwei Durchschlagskurven gezeichnet, von denen die eine für lichtelektrische *Oberflächenionisierung*, die andere für lichtelektrische *Volumenionisierung* gelten soll. Die Volumenionisierung sei schwächer angenommen, als die Oberflächenionisierung<sup>1)</sup>. Finden nun Feldzusammenschnürungen während des Durchschlags statt, so wird während des Überganges auch die Instabilität infolge lichtelektrischer Volumenionisierung in Gang gesetzt. Die Anfangsphase des Durchschlags mag somit durch Überwiegen einer Rückwirkungsursache veranlaßt sein. Während des Durchschlags können aber namentlich bei höheren Anfangs- oder Überspannungen auch die Instabilitäten anderer Rückwirkungsarten ausgelöst werden.

Solange man die Eigenschaften des Gases und der Elektroden als unveränderlich ansieht, kann man unterhalb der statischen Durchschlagsspannung keine fallende Charakteristik begründen (Townsend-Gebiet). Die fallende Charakteristik beim Spannungszusammenbruch beweist daher überzeugend, daß sich die Eigenschaften von Gas oder Elektroden (oder von beiden) grundlegend geändert haben. Zweifellos besteht eine dieser Änderungen in dem Aufkommen von Raumladung. Aber auch andere Änderungen sind im Schrifttum diskutiert worden.

Durch den Durchgang von Elektronen durch ein Gas wird dieses strenggenommen in seiner Zusammensetzung geändert. Wir haben es mit angeregten oder dissozierten Molekülen, unter Umständen auch mit neu sich bildenden Verbindungen zu tun. Unter diesen Umständen müssen wir bei Stromdurchgang ein *ursprünglich homogenes Gas* als eine *Gasmischung* auffassen, bei der das Mischungsverhältnis von der Stromdichte abhängt. Dabei sind auch die angeregten Moleküle bzw. Atome als Komponenten der Gasmischung zu betrachten. Der Ionisierungskoeffizient  $\alpha$  ist nicht nur abhängig von der Feldstärke  $E$ , sondern er muß auch noch von der Elek-

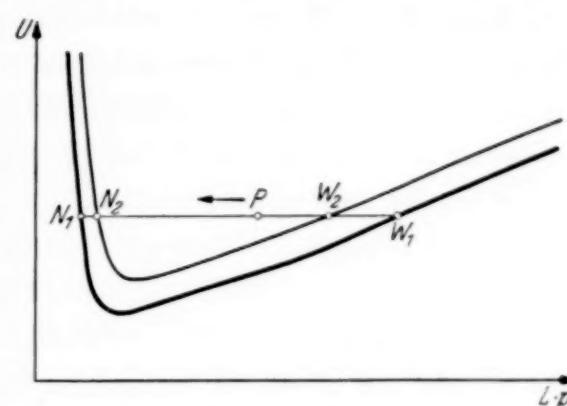


Fig. 28. Durchschlagskurven bei lichtelektrischer Oberflächenionisierung und Volumenionisierung. Überwiegende Oberflächenionisierung. Während des Durchschlags wird auch die Instabilität durch Volumenionisierung in Gang gesetzt.

<sup>1)</sup> Es sind natürlich auch Fälle möglich, bei denen das Umgekehrte vorliegen kann.

tronenstromdichte und letzten Endes auch von der Ionenstromdichte abhängen. Denn bei hohen Feldstärken und starker Aufstapelung von positiven Ionen (höhere Frequenzen) kann auch die Anregung ebenso wie die Ionisierung durch positive Ionen von Belang werden. Am einfachsten kann man dieser Tatsache gerecht werden, indem man  $\alpha$  als Funktion der Feldstärke und der Gesamtstromdichte ansieht. Es ist vorauszusehen, daß  $\alpha$  mit dem Stromdurchgang größer wird.

Auch diese Änderung kann eine fallende Charakteristik begründen. Weiter gehört zu den Änderungen, die die fallende Charakteristik herbeiführen, die Temperaturerhöhung von Gas und Elektroden und die Autoelektronenemission. Daß die Raumladung bei Zustandekommen der fallenden Charakteristik eine wesentliche Rolle spielt, geht m. E. überzeugend aus der oben beschriebenen Wanderung des Bildpunktes hervor. Die sonst noch aufgeführten Änderungen haben, wenn wir sie beim Strom Null künstlich herstellen könnten, zur Folge, daß sich die Durchschlagskurve nach niedrigen Spannungen verlegt (ähnlich Fig. 28).

Bei der Stromsteigerung kann sich die Entladung zusammenschnüren (Längsinstabilität) und an Querschnittsausdehnung gewinnen (Querinstabilität). Für beide Arten von Instabilitäten schafft die lichtelektrische Rückwirkung weit stärkere Entwicklungsmöglichkeiten als die positive Ionisierung. Für die Längsinstabilität ist dies von Flegler und Raether<sup>1)</sup> beschrieben und später von Raether<sup>2)</sup> mit eindrucksvollen Nebelkammeraufnahmen belegt worden. Die Aufnahmen von Tamm und mir<sup>3)</sup>, die eine volldeckte Kathode innerhalb von  $10^{-7}$  sec zeigen, und die Aufnahmen von Buss<sup>4)</sup> (elektrodenloser Durchschlag), bei denen sich 100 Einzeldurchschläge in einem Zeitraum von  $10^{-8}$  sec zusammendrängen, sind sehr wahrscheinlich durch lichtelektrische Querinstabilität verursacht, bei der ein einziges Anfangselektron zur Einleitung genügt hätte. Denn bei diesen Versuchen wurde soviel Überspannung der Funkenstrecke zugemutet, daß der Durchschlag in ganz kurzen Zeiten erzwungen wurde, und unter diesen Umständen kann jede Art von Instabilität ausgelöst werden (vgl. oben).

## 12. Einwände und Widerlegungen. Rückblick.

Wir hatten bereits in Abschnitt 9 angegeben, daß die bekannte Townsendsche Gleichung:

$$\gamma (e^{\alpha L} - 1) = 1 \quad (12.1)$$

<sup>1)</sup> E. Flegler u. H. Raether, ZS. f. Phys. **99**, 635, 1936. — <sup>2)</sup> H. Raether, ebenda **112**, 464, 1939. — <sup>3)</sup> W. Rogowski u. R. Tamm, Arch. f. Elektrotechn. **20**, 625, 1938. — <sup>4)</sup> K. Buss, ebenda **26**, 261, 1932.

bei passender Wahl und Auffassung des Wertes  $\gamma$  auch bei lichtelektrischer Rückwirkung gültig bleibt. Wir hatten Molekülgase hierbei nicht ausgeschlossen. Im Schrifttum findet sich auch die entgegengesetzte Ansicht. So behauptet Schade<sup>1)</sup>, die Gleichung (12.1) sei „für Molekülgase unzutreffend“ und sie „versage bei höherem Druck“. Um hier klar zu sehen, schreiben wir die Gleichgewichtsbedingung für lichtelektrische Rückwirkung durch Erweitern mit  $(e^{\alpha L} - 1)$  in der Form:

$$\sigma \eta \frac{\varepsilon}{(\alpha - k)} e^{-kL} \cdot (e^{\alpha L} - 1) \cdot \frac{(e^{\alpha L} - e^{+\alpha L})}{(e^{\alpha L} - 1)} = 1. \quad (12.2)$$

Setzen wir

$$\gamma_k = \sigma \eta \frac{\varepsilon}{\alpha - k} e^{-kL}, \quad (12.3)$$

$$f_k = \frac{1 - e^{-(\alpha - k)L}}{1 - e^{-\alpha L}}, \quad (12.4)$$

so geht die Gleichgewichtsbedingung über in die Forderung:

$$\gamma_k (e^{\alpha L} - 1) \cdot f_k = 1. \quad (12.5)$$

Wir haben jetzt nur noch zu zeigen, daß sich  $f_k$  nicht weit von der Einheit entfernen kann. Für große Werte  $L$  nähert sich offensichtlich  $f_k$  mit exponentieller Geschwindigkeit dem Werte 1. Für kleine Werte  $L$  nimmt  $f_k$ , wie man sich durch Entwickeln der  $e$ -Funktionen leicht überzeugt, den Wert,

$$f_k = 1 - \frac{k}{\alpha}$$

an.

In Fig. 29 haben wir berechnete Werte von  $f_k$  aufgetragen unter Zu- grundelegung des von Schade selbst angegebenen Wertes

$$k/p = 0,0088 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}.$$

Die Unterschiede zwischen  $f_k$  und 1 treten erst (vgl. die Tabelle Fig. 29) in der vierten Dezimale in Erscheinung. Die Schadesche Behauptung von „Versagen“ der Gleichung (12.1) bei lichtelektrischer Rückwirkung wird daher durch Fig. 29 widerlegt<sup>2)</sup>.

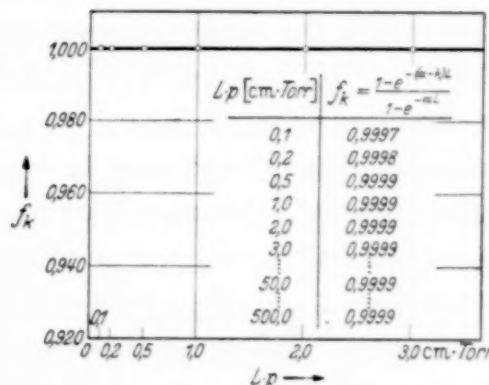


Fig. 29. Lichtelektrische Rückwirkung und die Formel  $\gamma (e^{\alpha L} - 1) = 1$ .

<sup>1)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. **111**, 439–442, 1939. — <sup>2)</sup> Man vgl. auch die Formel (2.15). Das reale Gas mit dem Ionisierungskoeffizienten  $\alpha$  verhält sich wie ein ideales mit dem Ionisierungskoeffizienten  $\delta = \alpha - k$ .

Es wird weiter von Schade<sup>1)</sup> behauptet, daß die „Annahme einer ungeheuren Feldstärkeabhängigkeit von  $\gamma$  die Grundlage unserer Theorie des Spannungszusammenbruchs“ bilde. Auch diese Behauptung ist irrig. Unsere Ansicht vom Zustandekommen des Spannungszusammenbruchs ist ganz unabhängig davon, ob sich die Größe  $\gamma$  als konstant oder als veränderlich aus den Messungen ergibt. Man darf im Spannungszusammenbruch zunächst (vgl. Abschnitt 11) keine alleinige Eigenschaft der Funkenstrecke sehen. Er kommt vielmehr durch die Vereinigung von Eigenschaften der Funkenstrecke und Eigenschaften der Spannungsquelle zustande. Bei einer idealen Spannungsquelle, die eine ideal konstante Spannung an der Funkenstrecke unabhängig von jeder Stromabnahme gewährleistet, würde der Spannungszusammenbruch überhaupt ausbleiben und das Durchschlagsphänomen sich nur in Stromzunahme austoben, die dabei einem, wenn auch hochgelegenen Beharrungswert zustreben müßte. Bei höheren Drucken und Spannungen ist aber keine Spannungsquelle den erforderlichen großen Stromstärken gewachsen und sie entzieht sich der Beanspruchung durch den Spannungszusammenbruch<sup>2)</sup>. Was wir früher versucht haben zu begründen, besteht darin, daß bei Ausschluß sekundärer Effekte die Entladung bei Durchschlagsende ohne weiteres, also ohne irgendwelche Zwischenstadien zu erreichen, in die Glimmentladung übergeht. Der die Entladung in roher Näherung charakterisierende Punkt im  $U-L$ -Diagramm (Fig. 27) rückt während des Durchschlags bei idealer Spannungsquelle auf der Parallelen  $WN$  vor<sup>3)</sup>, bei nicht idealer Spannungsquelle beschreibt er etwa die Kurve  $WP_1P'_1$ . Die im Kathodenoszillogramm feststellbaren Spannungsänderungen vollziehen sich dabei bereits in einem Gebiete starker Feldzusammenschnürungen. Die Dauer für ein Ionisierungsspiel sinkt dabei, auch bei positiver Oberflächenionisierung, auf sehr kurze Zeiten herab, und dies würde erst recht der Fall bei lichtelektrischer Rückwirkung sein. Daher das ungeheure Tempo des Spannungszusammenbruchs. Die Grundlage für unsere Ansicht über das Zustandekommen des Spannungszusammenbruchs hat daher, entgegen der Schadeschen Ansicht, mit der Konstanz oder der Veränderlichkeit von  $\gamma$  nichts zu tun. Sie benutzt die experimentelle Tatsache, daß die Durchschlagskurve eine V-förmige und der Ionisierungsanstieg (Fig. 27) bei stufenförmiger Feldverzerrung eine glockenförmige Gestalt hat. Sie beruht weiter auf der Annahme, daß eine ähnliche glockenförmige Kurve für den Ionisierungsanstieg vorauszusehen ist, wenn die Feldverzerrung nicht streng stufenförmig sein sollte, sondern

<sup>1)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. **111**, 439, 1939. — <sup>2)</sup> W. Rogowski, ebenda **100**, 1, 1936. — <sup>3)</sup> W. Rogowski, Naturwissensch. **19**, 639, 1931.

so verläuft, wie man es bei wachsendem Stromdurchgang und zugehöriger Raumladung erwarten muß.

Wenn wir bei derselben Spannung von Weit- zum Nahdurchschlaggebiet übergehen (Fig. 27,  $W \rightarrow N$ ), so ändert sich  $\gamma$ . Dies ist eine experimentelle Tatsache. Auch Schade muß sich mit dieser experimentell gesicherten Tatsache abfinden. Wenn er in ZS. f. Phys. 111, 448, 1939 anführt, daß „die Raumladung die Trägererzeugung und damit auch die Lichtemission in die Nähe der Kathode verlege und daß sie dadurch die Absorptionswege verkleinere und eine ungeheure Verbesserung der Entladungsökonomie herbeigeführt werde“, so ist dies nichts anderes als eine Beschreibung der Änderung der Größe  $\gamma = \sigma \eta \cdot \frac{\epsilon}{(\alpha - k)} e^{-kL}$  mit dem Feldbereich, eine Änderung, die wir von jeher berücksichtigt haben.

Man hat geglaubt, unsere früheren Ergebnisse mit der Bemerkung abtun zu können, sie hätten nur *formale* Bedeutung. Dieser Einwand wird grade von solchen Autoren vorgebracht, die in Townsends Ansätzen die allein grundlegenden physikalischen Gedankengänge sehen wollen. Nun ist bekannt, daß sich Townsend von der Vorstellung einer positiven Volumenionisierung leiten ließ. Es ist dies eine physikalisch mögliche Vorstellung, die fast in allen Fällen ein gutes qualitatives Bild von den Durchschlagsvorgängen zu vermitteln vermag, die aber in quantitativer Hinsicht zu höheren Spannungen führt, als sie wirklich beobachtet werden (vgl. Fig. 23). Wenn wir uns nun bei unseren früheren Darlegungen von der Vorstellung einer Oberflächenionisierung positiver Ionen leiten ließen<sup>1)</sup>, die ebenfalls als eine physikalisch mögliche Ursache der Rückwirkung in Betracht kommt, und wenn wir ebenfalls zu qualitativ richtigen Ergebnissen vorgedrungen sind, so erscheint es uns inkonsistent, in Ergebnissen, die auf der Volumenionisierung positiver Ionen beruhen, etwas physikalisch Grundlegendes, in Ergebnissen, die auf der Oberflächenionisierung positiver Ionen beruhen, etwas physikalisch Verfehltes und nur formal Zutreffendes sehen zu wollen.

Man hat behauptet, daß im Gegensatz zu unseren Darlegungen ein Einfluß der Raumladung auf die Instabilität im Anfang des Durchschlags *grundsätzlich* nicht vorhanden sei. Bei lichtelektrischer Rückwirkung trifft dies sicherlich nicht zu, wenn das Verhältnis  $\epsilon/\alpha$  mit sinkender Feldstärke wächst (vgl. Abschnitt 6). Der tatsächlich vorhandene Polaritätseffekt beweist überdies direkt einen Einfluß der Raumladung.

<sup>1)</sup> Übrigens haben wir  $\gamma$  auch als Summenwirkung verschiedener Rückwirkungsarten aufgefaßt (vgl. Abschnitt 1).

Es ist weiter unserer Berechnung der Durchschlagsenkung und der damit verwandten Probleme entgegengehalten worden, unsere Annahme über die Feldstärkenabhängigkeit der positiven Oberflächenionisierung sei eine gewagte Voraussetzung gewesen. Als die erörterten Probleme vor einigen Jahren von uns aufgegriffen wurden, mußte man entweder ein Wagnis übernehmen und sich über gewisse Bedenken hinwegsetzen, oder aber untätig auf Fortschritt verzichten. Dabei ließen sich für unsere Annahme gute Gründe vorbringen. Noch heute steht die Frage, ob nicht bei den hohen Feldstärken des Nahdurchschlags die Oberflächenionisierung die entscheidende Ursache sei, zur Diskussion. Man gelangt somit, wenn man vom Weitdurchschlag ausgeht, durch fortschreitende Feldverzerrung zweifellos von kleinen zu beträchtlichen  $\gamma$ -Werten (vgl. Fig. 27, die Gerade *WN*). Ferner läßt bei *stufenförmiger Änderung des Feldbereichs* das Anwachsen des Ionisierungsanstiegs (Fig. 27) eine Vermehrung der Instabilität voraussehen. Es war daher eine vernünftige Annahme, auch den *anfänglichen Feldverzerrungen bei Stromdurchgang* eine Erhöhung des Ionisierungsanstiegs zuzuordnen, was am einfachsten durch eine Annahme einer Erhöhung von  $\gamma$  mit der Feldverzerrung zum Ausdruck gebracht werden konnte. Und wenn ein Teil der positiven Volumenionisierung  $\beta$  im  $\gamma$ -Wert stecken sollte, so hätte auch sie eine Änderung des  $\gamma$ -Wertes mit der Feldverzerrung zur Folge haben müssen. Denn bei der  $\beta$ -Wirkung haben im wesentlichen nur die Ionisierungen in der Kathodennähe Bedeutung<sup>1)</sup>.

Es ist vielleicht nützlich, nochmals auf unseren früheren Standpunkt zu verweisen. Wir schrieben wörtlich<sup>2)</sup>:

„Trotzdem bleibt die positive Ionisierung ein wunder Punkt der Theorie. Wir zweifeln nicht daran, daß sie in gewissen Fällen, namentlich bei höheren Feldstärken, ihre Bedeutung hat. Aber man muß fragen, ob sie immer allein in Betracht kommt und ob nicht andere (sekundäre) Einflüsse in vielen Fällen mitwirken. Es scheint mir aber richtig, die Theorie zunächst unter alleiniger Berücksichtigung von positiver Ionisierung und Raumladung durchzuführen. Man wird so leichter durch Vergleich mit der Beobachtung das Eingreifen anderweitiger Einflüsse beurteilen können.“

Wir sind der Meinung, daß dieser Standpunkt durch die Entwicklung des Durchschlagsproblems vollkommen gerechtfertigt wird.

Läßt man sich von einer Vorstellung positiver Volumenionisierung leiten, so ist die Größe  $\gamma = \beta/\alpha$  lediglich eine Funktion von  $E/p$ .

$$\gamma = F(E/p). \quad (12.6)$$

<sup>1)</sup> W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **24**, 680, 1930. — <sup>2)</sup> ZS. f. Phys. **100**, 29, 1936.

Änderungen derselben müssen, da die positiven Ionisierungen in der Kathoden Nähe ausschlaggebend sind, der Änderung der Kathodenfeldstärke zugeordnet werden. Sieht man in  $\gamma$  eine Wirkung der Oberflächenionisierung positiver Ionen, so gilt ebenfalls das eben Gesagte [vgl. (12. 6)]. Hält man  $\gamma$  für ein Maß der lichtelektrischen Rückwirkung, so ist es zweckmäßig,  $\gamma$  nicht nur als Funktion von  $E/p$ , sondern als Funktion von  $E/p$  und  $L$  aufzufassen:

$$\gamma = H(E/p; L). \quad (12. 7)$$

Gewiß kann man im homogenen Felde, da hier  $L$  wieder eine Funktion von  $E/p$  ist,  $\gamma$  als eine Funktion von  $E/p$  allein darstellen.

$$\gamma = h_1(E/p). \quad (12. 8)$$

Und dies hat man auch bisher getan. In diesem Falle ergibt sich die bekannte starke Anhängigkeit von  $\gamma$  mit  $E/p$ . Wenn man will, kann man  $\gamma$  sogar als eine Funktion von  $Lp$  allein angeben:

$$\gamma = h_2(Lp), \quad (12. 9)$$

worauf Schade a. a. O. hingewiesen hat.

Aber für die Übertragung auf das inhomogene Feld sind beide Darstellungen (12. 8) und (12. 9) nicht geeignet. Es ist alsdann durchsichtiger,  $\gamma$  als Funktion, sowohl von  $E/p$  als auch von  $L$  aufzufassen. Während bei Berechnung der Durchschlagsenkung bei positiver Volumen- und Oberflächenionisierung der *totale* Differentialquotient  $\frac{d}{dE} h_1\left(\frac{E}{p}\right)$  zu bilden und mit der Änderung der Kathodenfeldstärke in Beziehung zu setzen ist, hat man bei lichtelektrischer Auffassung der Durchschlagsenkung lediglich den *partiellen* Differentialquotienten  $\frac{\partial H(E/p, L)}{\partial E}$  heranzuziehen und mit der

Änderung der Anodenfeldstärke zu verknüpfen (vgl. Abschnitt 5 u. folgende). Auf dieser Grundlage ergeben sich zwar kleinere Wirkungen, es bleibt aber alles, wie wir gezeigt haben, qualitativ erhalten. Selbst wenn wir uns in allen Fällen ganz auf den Boden der lichtelektrischen Theorie stellen müßten, so würde zweifellos die Einsicht, daß die Konstanten reduziert werden müssen, als wertvoller Fortschritt zu betrachten sein. Aber dies kann nichts an der geschichtlichen Tatsache ändern, daß unter Zugrundelegung der Vorstellung einer positiven Ionisierung bereits frühzeitig die richtigen Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt und für gewisse Grenzfälle grundsätzlich bereits richtig die Konstanten angegeben wurden.

Wir stellen noch kurz unsere Ergebnisse zusammen:

1. Bei verschwindender Bestrahlung fällt nach Überschreitung des Durchschlagspunktes die Spannung proportional mit dem Strom ab.
2. Bei nicht verschwindender Bestrahlung steigt der Durchschlagstrom proportional mit der Wurzel aus der Fremdstromdichte an.
3. Bei nicht verschwindender Bestrahlung steigt die Durchschlagsenkung ebenfalls mit der Wurzel aus der Fremdstromdichte an.
4. Man muß, um den Durchschlag und seine Umgebung zu treffen, quadratische Zusatzerregungen einführen. Der Durchschlagspunkt wird nach Art einer Hyperbel durchlaufen.
5. Es besteht eine Verwandtschaft zwischen Nahdurchschlag und Kathodenfällen derart, daß Kathodenfall und Fallraum ungefähr übereinstimmen müssen mit der Nahdurchschlagsspannung und dem zugehörigem Feldbereich.
6. Die Raumladung, die im Anfang des Durchschlags die Instabilität erhöht, vermag bei genügend starker Ausbildung die Stabilisierung der Entladung herbeizuführen.
7. Der Spannungszusammenbruch wird durch die großen Stromdichten der Funkenstrecke und durch den Abfall der Spannungsquelle infolge starker Stromentnahme bedingt. Die Entladung mündet dabei, wenn sekundäre Effekte vermieden werden (Erwärmung und Autoelektronenemission; genügend geringer Druck), ohne auf irgendwelchen Zwischenstadien zu verweilen entweder in dem anomalen oder in vielen Fällen in dem normalen Kathodenfall.

Sollten Experiment und theoretische Forschung diese Ergebnisse auch weiterhin bestätigen<sup>1)</sup> oder als erweiterungsfähig erweisen<sup>2)</sup>, so würden unsere Aussagen nicht nur die Existenz des Durchschlags verständlich machen, sondern auch über die Vorgänge beim Durchschlag selbst und über seinen Ablauf eine erste Aufklärung geben.

---

<sup>1)</sup> Es liegen durch den Versuch folgende Bestätigungen vor: W. Rogowski u. W. Wallraff, ZS. f. Phys. **97**, 758, 1935; R. Schade, ebenda **105**, 595, 1932; R. Schöfer, ebenda **110**, 21, 1938; C. Brinkmann, ebenda **111**, 737, 1939; H. Büttner, ebenda **111**, 750, 1939; W. Fucks u. G. Schumacher, ebenda **112**, 605, 1939; W. Fucks u. H. Bongartz, ZS. f. techn. Phys. **20**, 205, 1939.  
— <sup>2)</sup> O. Scherzer, Theorie der Glimmentladung, Arch. f. Elektrotechn. **33**, 207, 1939; W. Weizel, R. Rompe u. M. Schön, ZS. f. Phys. **112**, 339, 1939.

## Zur Theorie des Isotopentrennverfahrens von Clusius und Dickel. I.

Von **Ludwig Waldmann**, München.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1939.)

Das Zusammenwirken von Konvektion, Thermodiffusion und gewöhnlicher Diffusion beim Clusiuschen Trennrohr wird beschrieben durch eine (nicht-lineare) partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung, welche für den statio-nären Fall, die ebene Anordnung und kleine Entmischung näherungsweise gelöst wird. Man findet so die Beziehung zwischen der Konzentrationsdifferenz an den beiden Enden und dem Teilchentransport in vertikaler Richtung. Hiermit kann man 1. die Trennwirkung im Gleichgewichtszustand angeben, deren Ab-hängigkeit von Plattenabstand, Druck und Temperatur diskutieren und mit dem Experiment vergleichen; 2. den zeitlichen Einstellvorgang eines Trennrohres berechnen, an welches große Vorratsbehälter angeschlossen sind. Ferner kann man beliebig hohe Trennrohre behandeln, welche durch Lochscheibchen in hinreichend kurze Teilstücke zerlegt sind. Dabei interessieren wir uns besonders für die Wirkung einer kontinuierlichen Entnahme bzw. Zufuhr von Gas an den Enden und erhalten so außer der Einstellzeit ein weiteres Maß für die Ergiebigkeit der Trennvorrichtung.

### 1. Einleitung.

Durch Enskog<sup>1)</sup> und, unabhängig von ihm, durch Chapman<sup>2)</sup> wurde auf theoretischem Wege gefunden, daß in einem Gasgemisch, in welchem ein Temperaturgefälle herrscht, ein sogenannter Thermodiffusionsstrom auftritt, der zu einer partiellen Entmischung der Gase führt. Um sich diesen Effekt plausibel zu machen, kann man versuchen, mit Hilfe der leicht zu handhabenden Näherungsmethode der freien Weglänge die Frage zu beantworten nach den Vorgängen in einem Gasgemisch von zwei Gasen verschiedenen Molekulargewichts, in welchem sowohl die Konzen-tration der beiden Komponenten als auch die Temperatur vom Ort abhängen. Man kommt in der Tat zu dem Ergebnis, daß ein Teilchentransport statt-findet aus zwei Gründen: 1. infolge der Ortsabhängigkeit der Teilchendichte jeder Komponente, 2. infolge der Ortsabhängigkeit der für beide Molekül-sorten verschiedenen mittleren Geschwindigkeit. Der erste Effekt stellt den gewöhnlichen Diffusionstrom dar, der zweite den Thermodiffusionsstrom.

Diese Betrachtung, ebenso wie die exakteren, an die Boltzmannsche Integralgleichung anknüpfenden Rechnungen von Enskog und Chapman zeigen, daß selbst bei Anwendung großer Temperaturdifferenzen die Ent-

<sup>1)</sup> D. Enskog, z. B. Phys. ZS. **12**, 56, 533, 1911. — <sup>2)</sup> S. Chapman, z. B. Phil. Trans. (A) **217**, 115, 1916; S. Chapman u. W. Hainsworth, Phil. Mag. **48**, 593, 1924.

mischung der Gase sehr gering ist, daß man also, um zu einer erheblichen Trennung zu gelangen, den Versuch viele Male wiederholen müßte. In einer Reihe von Arbeiten wurde nun aber von Clusius und Dickel<sup>1)</sup> gezeigt, daß man zu einer praktisch brauchbaren und den bisherigen Verfahren überlegenen Methode der Isotopentrennung gelangt, wenn man die Thermo-diffusion mit Konvektion koppelt und auf diese Weise den Vorgang sich selbst verstärken läßt (Gegenstromprinzip).

Die Versuchsanordnung von Clusius ist sehr einfach. Sie besteht aus einem langgestreckten, vertikalen Glasrohr, welches außen gekühlt wird und in dessen Achse ein geheizter Draht sich befindet. Infolge des Temperaturgefälles treten Dichteunterschiede und Konvektion ein: Am Draht steigt das Gas auf, außen sinkt es ab. Im Gefolge davon reichert sich unten im Rohr die schwere, oben die leichte Komponente des Gasgemisches an<sup>2)</sup>. Zu bemerken ist noch, daß sich die Konvektion bei der getroffenen experimentellen Anordnung nicht ununterbrochen durch das ganze Rohr hindurch fortsetzt. Dieses ist vielmehr, zwecks Fixierung des Drahtes und zur Verhinderung von Wirbelbildung, durch mit Löchern versehene Querscheiben in Unterabschnitte eingeteilt, in welchen sich jeweils ein geschlossener Konvektionszirkel ausbildet. Durch die Löcher der Scheiben hindurch findet der Ausgleich der Konzentration statt.

Wir beschränken uns im I. Teil dieser Arbeit auf die Berechnung der ebenen Anordnung, nehmen also an, das Gasgemisch befindet sich zwischen zwei parallelen, vertikalen Wänden verschiedener Temperatur. Ferner betrachten wir zunächst nur die Vorgänge in einem der erwähnten Unterabschnitte. Da man darin die Konzentration als wenig veränderlich ansehen kann, ist dies für die Rechnung sehr von Vorteil. Aus dem für einen Unterabschnitt gefundenen Ergebnis erhält man dann ohne weiteres die totale Entmischung in einer aus vielen solchen Unterabschnitten zusammengesetzten Trennvorrichtung.

Die Berechnung der ebenen Anordnung gestattet es bereits, auch für den zylindrischen Fall die Abhängigkeit der Entmischung und Leistung von den verschiedenen Parametern, Plattenabstand bzw. Rohrdurchmesser und Druck, zu diskutieren. Für den genauen, zahlenmäßigen Vergleich der Theorie mit den Experimenten, bei denen eine zylindrische Anordnung

<sup>1)</sup> K. Clusius u. G. Dickel, Naturwissensch. **26**, 546, 1938; **27**, 148, 1939; **27**, 487, 1939; ZS. f. phys. Chem. B, im Erscheinen (2 Teile), im folgenden mit C.—D. I, II zitiert. Zur Theorie: L. Waldmann, Naturwissensch. **27**, 230, 1939; W. H. Furry, R. C. Jones u. L. Onsager, Phys. Rev. **55**, 1083, 1939.

<sup>2)</sup> Dies gilt jedenfalls, wenn die zwischenmolekularen Kräfte bei beiden Gasen die gleichen sind, wie es bei Isotopen der Fall ist.

gewählt war, ist es aber nötig, diese eigens rechnerisch zu behandeln. Das soll, ebenso wie eine Diskussion des Einflusses der Scheibchen, im II. Teil der Arbeit gebracht werden.

## 2. Berechnung der Konvektion.

Der Entmischungsvorgang hat im Falle zweier Gase von wenig verschiedenem Atomgewicht keinen Einfluß auf die Konvektion, wir können daher deren Berechnung vorwegnehmen. Die beiden parallelen, vertikalen Platten, die das Gas seitlich einschließen, sollen den Abstand  $d$ , die Höhe  $h$  besitzen und in horizontaler Richtung  $\infty$  ausgedehnt sein.

Boden und Deckel des Kastens mögen massiv ausgebildet sein oder als Netze, welche den Konvektionsstrom ebenfalls zur Umkehr zwingen. Ein Koordinatensystem  $(x, z)$  werde so gelegt, wie es Fig. 1 zeigt. Die Temperatur der beiden Platten  $x = 0, x = d$  sei  $T_1, T_2$  ( $T_2 > T_1$ ).

Für die Rechnung nehmen wir an, daß die Konvektion nur in der  $z$ -Richtung erfolgt, daß also für die Konvektionsgeschwindigkeit gilt

$$v = v_z = v(x). \quad (2.1)$$

Damit haben wir erstens die Störung vernachlässigt, welche das Umkehren der Strömung oben und unten mit sich bringt. Dies ist erlaubt, wenn  $h \gg d$ ,

was bei der Clusiusschen Trennvorrichtung stets der Fall ist. Zweitens ist (2.1) nicht genau vereinbar mit der Kontinuitätsgleichung, da die Dichte des Gases mit der Höhe gemäß der barometrischen Höhenformel abnimmt. Diese Abnahme erfolgt aber so langsam, daß es keinerlei Einschränkung bedeutet, das Gas als inkompressibel anzusehen.

Unter der Annahme (2.1) und unter Berücksichtigung der Schwerkraft lauten die Stokes-Navierschen Gleichungen, angewandt auf unser Gas von der Zähigkeit  $\eta$  folgendermaßen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\mu g p}{R T} = \eta \frac{d^2 v}{d x^2}. \quad (2.3)$$

Hierin bedeutet  $\mu$  das Molekulargewicht des Gases (in Gramm) und daher  $\frac{\mu g p}{R T}$  nach der Gasgleichung das Gewicht der Volumeneinheit (in dyn/cm<sup>3</sup>).



Fig. 1.  
Vertikalschnitt durch  
den Kasten.

Aus (2. 2) folgt  $p = p(z)$ . Es sei für  $x = x_0$  (zugehöriges  $T = T_0$ )

$$\frac{d^2 v}{d x^2} = 0.$$

In  $x = x_0$  ist also die Reibungskraft  $\left( = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \right)$  maximal. Die Stelle  $x = x_0$  liegt, wie wir bald sehen werden, nahezu in der Mitte zwischen beiden Platten. Für dieses  $x_0$  folgt offenbar aus (2. 3)

$$\frac{dp}{dz} + \frac{\mu g}{R T_0} p = 0, \quad (2.4)$$

d. h. die Abnahme des Druckes erfolgt nach der barometrischen Höhenformel, in welcher die Temperatur  $T_0$  einzusetzen ist. Wir können die barometrische Höhenformel linear approximieren (dies entspricht wieder der Vernachlässigung der Kompressibilität), setzen also

$$\frac{dp}{dz} = \text{const} = - \frac{\mu g}{R T_0} \cdot p_0,$$

wo  $p_0$  ein mittlerer Druck ist. Damit erhalten wir, indem wir in (2. 3) konsequenterweise auch im zweiten Glied  $p$  durch  $p_0$  ersetzen, die Gleichung

$$\eta \frac{d^2 v}{d x^2} = \frac{\mu g p_0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (2.5)$$

oder bei kleinem Temperaturunterschied ( $T_2 - T_1 \ll T_1$ ):

$$\eta \frac{d^2 v}{d x^2} = \frac{\mu g p_0}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0^2}. \quad (2.6)$$

Zur Integration von (2. 6) setzen wir

$$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad (2.7)$$

$$\Delta T = T_2 - T_1, \quad (2.8)$$

$$x_0 = \frac{d}{2} + \delta; \quad T_0 = T_m + \frac{\Delta T}{d} \cdot \delta. \quad (2.9)$$

Hiermit erhalten wir, unter Berücksichtigung des linearen Verlaufs der Temperatur zwischen den beiden Platten

$$T_0 - T = \frac{\Delta T}{d} \left( \frac{d}{2} + \delta - x \right),$$

und daher statt (2. 6)

$$\frac{d^2 v}{d x^2} = \frac{\mu g p_0 \Delta T}{\eta R T_0^2 d} \cdot \left( \frac{d}{2} + \delta - x \right). \quad (2.10)$$

Dazu kommen wegen des Haftens der Strömung an den Wänden die Grenzbedingungen

$$v = 0 \quad \text{für } x = 0, d. \quad (2.11)$$

Nach (2.10) ist  $v$  ein Polynom dritten Grades in  $x$ , nach (2.11) außerdem von der Form

$$v \sim x(d-x)(x-a). \quad (2.12)$$

$a$  und der Proportionalitätsfaktor müssen so bestimmt werden, daß (2.10) erfüllt ist. Man entnimmt aus (2.12) sofort

$$\frac{d^2 v}{d x^2} \sim 6\left(\frac{a+d}{3} - x\right), \quad \text{d.h.} \quad a = \frac{d}{2} + 3\delta.$$

Somit ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} v &= C x (d-x) \left( x - \frac{d}{2} - 3\delta \right) \\ C &= \frac{1}{6} \cdot \frac{\mu g p_0 \Delta T}{\eta R T_0^2 d} \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

$T_0$  oder  $\delta$ , welches nach (2.9) mit  $T_0$  äquivalent ist, trat bisher als frei zu wählender Parameter auf. Dessen physikalische Bedeutung erkennen wir, wenn wir den Gesamtdurchfluß durch einen Querschnitt berechnen. Wir entwickeln dabei gleichzeitig nach  $\delta$  und behalten nur das lineare Glied bei. Man findet

$$\bar{v} = \frac{1}{d} \int_0^d v \, dx \approx -\frac{1}{2} C d^2 \delta. \quad (2.14)$$

Insbesondere bedeutet also  $\bar{v} = \delta = 0$ , d. h.  $T_0 = T_m$ , daß, über den Querschnitt gemittelt, kein Massenstrom in der  $z$ -Richtung fließt, was z. B. der Fall ist, wenn der Kasten an einem Ende vollständig abgeschlossen ist. Wird jedoch kontinuierlich Gas entnommen bzw. zugeführt, wie es bei einer Vorrichtung zur dauernden Gewinnung eines Isotops geschieht, so liegt der Fall  $\bar{v} \neq 0$  vor.  $\bar{v}$  ist in allen praktisch bedeutsamen Fällen als klein gegen die eigentliche Konvektionsgeschwindigkeit anzusehen; insbesondere ist

$$\bar{v} \ll v_{\max}. \quad (2.15)$$

Der Durchfluß ist bedingt durch ein entsprechendes, zusätzliches Druckgefälle in vertikaler Richtung. Nach (2.4) ist

$$\Delta p = \frac{dp}{dz} \cdot h = -\frac{\mu g p_0 h}{R T_0} \approx -\frac{\mu g p_0}{R T_m} \left( 1 - \frac{\Delta T}{T_m} \cdot \frac{\delta}{d} \right) \cdot h.$$

Falls kein Durchfluß vorhanden ist, stellt sich also wegen  $\delta = 0$  die Druckdifferenz

$$\Delta p_{\delta=0} = -\frac{\mu g p_0 h}{R T_m}$$

ein. Falls dagegen  $\delta > 0$ , ist  $|\Delta p| < |\Delta p_{\delta=0}|$  und im Einklang hiermit fließt nach (2.14) ein Gasstrom in der negativen  $z$ -Richtung. In Fig. 2a, b sind zwei derartige Strömungsprofile zur Anschauung gebracht.

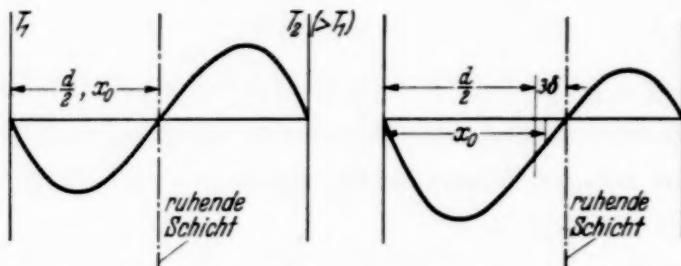


Fig. 2a. Strömungsprofil ohne Durchfluß.

Fig. 2b. Strömungsprofil mit Durchfluß in der negativen  $z$ -Richtung.

### 3. Formulierung der Randwertaufgabe der Diffusion.

Nach dieser Vorbereitung gehen wir über zur Untersuchung des Zusammenwirkens von Konvektionsstrom und Diffusion. Wir bezeichnen mit  $N_{1,2}$  die Teilchenzahl pro  $\text{cm}^3$  der beiden Komponenten und führen den Molenbruch

$$\lambda = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{N_1}{N} \quad (3.1)$$

der Komponente „1“ ein.  $1 - \lambda$  ist dann der Molenbruch der Komponente „2“.

$\lambda$  wird im allgemeinen zeitlich veränderlich sein und außerdem von  $x$  und  $z$  abhängen. Die Folge davon ist ein Diffusionsstrom in diesen beiden Richtungen. Wir greifen zunächst einen kleinen Querschnitt senkrecht zur  $z$ -Richtung heraus, welcher sich mit der Geschwindigkeit  $v$  des Gases mitbewegt. Durch diesen Querschnitt treten, bezogen auf den  $\text{cm}^2$ , pro sec infolge gewöhnlicher Diffusion

$$\mathfrak{N}_z^{(D)} = - N D \frac{\partial \lambda}{\partial z}, \quad (3.2)$$

Moleküle der Sorte „1“ hindurch.  $D$  ist die Diffusionskonstante. In der  $x$ -Richtung, in welcher das Temperaturgefälle herrscht, kommt zu der gewöhnlichen Diffusion noch die Thermodiffusion hinzu. Nach Enskog und Chapman gilt

$$\mathfrak{N}_x^{(D)} = - N D \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} + \frac{k_T}{T} \frac{d T}{d x} \right), \quad (3.3)$$

wo  $k_T$  noch von  $\lambda$ , nicht aber von  $T$  abhängt; insbesondere soll für Iso-

tope (gleiche molekulare Kräfte, aber verschiedenes Molekulargewicht  $\mu_{1,2}$ ) gelten<sup>1)</sup>

$$\frac{k_T}{\lambda(1-\lambda)} = \alpha \approx \text{const} \approx 0,35 \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} (> 0 \text{ für das schwerere Gas}). \quad (3.4)$$

Durch Einführung der Größe  $\alpha$  nimmt (3.3) die Gestalt an

$$\mathfrak{N}_x^{(D)} = -ND \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial x} + \alpha \lambda (1-\lambda) \frac{dT}{T dx} \right]. \quad (3.5)$$

Zur Aufstellung der Kontinuitätsgleichung für den Teilchenstrom greifen wir ein kleines Volumen heraus, welches sich mit der Strömung mitbewegen soll. Dieses verliert, bezogen auf den  $\text{cm}^3$ , in der Zeit  $dt$  die Anzahl

$$\text{div } \mathfrak{N}^{(D)} \cdot dt = \left( \frac{\partial \mathfrak{N}_x^{(D)}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{N}_z^{(D)}}{\partial z} \right) dt$$

von Molekülen der Sorte „1“. In dieser Zeit hat sich aber unser Volumen um die Strecke  $dz = v dt$  weiterbewegt. Daher ist

$$\begin{aligned} N \lambda(t+dt, x, z+dz) &= N \lambda(t, x, z) + N \frac{\partial \lambda}{\partial t} dt + N \frac{\partial \lambda}{\partial z} v dt, \\ &= N \lambda(t, x, z) - \text{div } \mathfrak{N}^{(D)} \cdot dt. \\ N \frac{\partial \lambda}{\partial t} &= - \left( \text{div } \mathfrak{N}^{(D)} + N v \frac{\partial \lambda}{\partial z} \right). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Wir betrachten im folgenden nur den stationären und den „quasistationären“ Fall 2), für welche  $\frac{\partial \lambda}{\partial t} = 0$  (oder jedenfalls sehr klein) ist. Hierfür gilt also

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ -D \frac{\partial \lambda}{\partial x} - \alpha \lambda (1-\lambda) \frac{D}{T} \frac{dT}{dx} \right] - D \frac{\partial^2 \lambda}{\partial z^2} + v \frac{\partial \lambda}{\partial z} = 0. \quad (3.7)$$

Um  $\lambda$  eindeutig festzulegen, müssen wir die den Rand des Kastens charakterisierenden Bedingungen hinzunehmen. Offenbar haben wir zu verlangen, daß an den für das Gas undurchdringlichen Seitenwänden der Teilchenstrom in der Normalenrichtung verschwindet:

$$\frac{\mathfrak{N}_x^{(D)}}{N} = -D \frac{\partial \lambda}{\partial x} - \alpha \lambda (1-\lambda) \frac{D}{T} \frac{dT}{dx} = 0 \quad \text{für } x = 0, d. \quad (3.8)$$

Um die Randbedingung für  $z = 0$  und  $z = h$  zu finden, unterscheiden wir vorerst die beiden Fälle: a) Boden und Deckel sind netzartig ausgebildet und unten bzw. oben sind Vorratsbehälter angeschlossen mit Gasgemisch

<sup>1)</sup> Siehe W. H. Furry, R. C. Jones u. L. Onsager, l. c. Dort sind die Ergebnisse von Enskog und Chapman im einzelnen zusammengestellt. —

<sup>2)</sup> Siehe unten Gleichung (3.11 und 12).

von bekannter, im ganzen Behälter konstanter Konzentration  $A$  bzw.  $A + \Delta A$ . b) Der Kasten ist abgeschlossen, Boden und Deckel sind massiv.

Wir besprechen zunächst Fall a). Durch die Netze hindurch werden sich Konzentrationsunterschiede zwischen den Reservoiren und dem Kasten ausgleichen und wir haben folglich als Randbedingung für  $z = 0$  und  $z = h$  einfach:

$$\begin{aligned}\lambda &= \text{const} = A & \text{für } z = 0, \\ \lambda &= A + \Delta A & \text{für } z = h.\end{aligned}\quad (3.9)$$

Wir merken hier gleich an, daß bei beliebig gewählten Ausgangskonzentrationen  $A$ ,  $A + \Delta A$ , insbesondere bei  $\Delta A = 0$ , ein Teilchentransport in der  $z$ -Richtung erfolgen wird, worauf ja die Trennwirkung der Anordnung beruht. Dieser Transport setzt sich zusammen aus Diffusions- und Konvektionstrom. Gemittelt über den Querschnitt, der jetzt als festliegend gedacht wird, beträgt er für die Teilchen der Sorte „1“

$$\bar{\mathfrak{N}}_z = \frac{N}{d} \int_0^d \left( -D \frac{\partial \lambda}{\partial z} + v \lambda \right) dx. \quad (3.10)$$

$\bar{\mathfrak{N}}_z$  hängt wegen der Kontinuitätsgleichung (3.7) und den Randbedingungen (3.8) nicht von  $z$  ab. Nach hinreichend langer Zeit werden sich die beiden Reservoirs ins Gleichgewicht setzen; dann ist

$$\bar{\mathfrak{N}}_z = 0: \text{stationärer Fall.} \quad (3.11)$$

Zu (3.11) wird ein ganz bestimmtes  $\Delta A$  gehören, welches von  $A$  abhängt und uns die mit der Anordnung bestenfalls erreichbare Entmischung angibt. So lange dieses Gleichgewicht nicht erreicht ist, wird ein Teilchenstrom  $\bar{\mathfrak{N}}_z$  fließen:

$$\bar{\mathfrak{N}}_z \neq 0: \text{quasistationärer Fall.} \quad (3.12)$$

Diese Bezeichnung haben wir gewählt, da bei einem Trennrohr mit Vorratsbehältern, deren Volumen groß ist gegen das Volumen des Rohres, die Konzentration, falls  $\bar{\mathfrak{N}}_z \neq 0$ , sich mit der Zeit langsam ändert (und dem stationären Gleichgewichtszustand zustrebt). Die Größe von  $\bar{\mathfrak{N}}_z$  ist maßgebend für die Einstellzeit des Gleichgewichts. Es wird im folgenden unsere Hauptaufgabe sein, den Zusammenhang zwischen  $\bar{\mathfrak{N}}_z$  und  $\Delta A$  zu finden.

Speziell für  $z = 0$  angeschrieben, lautet (3.10), unter Benutzung der Abkürzung (2.14)

$$\bar{\mathfrak{N}}_z = -\frac{ND}{d} \int_0^d \left. \frac{\partial \lambda}{\partial z} \right|_{z=0} dx + NA \bar{v}. \quad (3.13)$$

Der zweite Term rechts verschwindet, wenn wir es mit abgeschlossenen Vorratsbehältern zu tun haben, hingegen ist er  $\neq 0$ , falls zur dauernden Gewinnung von angereichertem Gas der Konvektion ein Durchfluß in der  $z$ -Richtung überlagert ist. Diesen allgemeinsten Fall werden wir für unsere spätere Rechnung zugrunde legen, da er die größte Ähnlichkeit mit dem Verfahren in der Praxis hat und wir dabei gleichzeitig ein geeignetes Maß für die Ergiebigkeit der Trennvorrichtung erhalten.

Im Falle b) des abgeschlossenen Kastens ohne Reservoir erfordert die Aufstellung der Randbedingung für  $z = 0, h$  eine etwas eingehendere Betrachtung. Könnten wir das Umkehren der Strömung an den Enden genau berechnen, so hätten wir auch für  $z = 0, h$  entsprechend (3. 8) einfach die Randbedingung  $\frac{\partial \lambda}{\partial z} = 0$  zu stellen. Da man jedoch die Strömungs-

und Diffusionsverhältnisse an den Umkehrstellen nicht im einzelnen behandeln kann, müssen wir summarisch verfahren und versuchen, durch eine Idealisierung das Wesentliche zu erfassen. Wie wir am Schluß des Abschnitts 4 noch genauer erläutern werden, ist der Teilchentransport durch Thermodiffusion klein (von der Ordnung  $\alpha$ ) im Vergleich zu demjenigen durch Konvektion. Nehmen wir also — was sicher zulässig ist — an, daß sich der Konvektionsstrom beim Umkehren nicht erheblich verlangsamt, so kann an den Umkehrstellen, wo das Gas im Mittel in der  $x$ -Richtung strömt und dadurch ein Konzentrationsausgleich in dieser Richtung bewirkt wird, die Thermodiffusion diesen Ausgleich nicht verhindern. Dasselbe gilt auch für die gewöhnliche Diffusion. Das Umkehren der Strömung hat also zur Folge, daß das Gas ohne merkliche Änderung seiner Konzentration von der Seite des aufsteigenden Stromes auf die des absteigenden oder umgekehrt gelangt, worin das Wesen des Gegenstromprinzips besteht. Wir drücken dies in angemessener Weise aus durch die Randbedingung

$$\lambda = \text{const} \quad \text{für } z = 0, h. \quad (3. 14)$$

Die Unterscheidung der beiden Fälle a) und b) hinsichtlich der Randbedingungen fällt also nachträglich wieder weg. Zur eindeutigen Festlegung von  $\lambda$  genügt (3. 14) im Falle b) noch nicht, da wir die beiden Werte von const in (3. 14) nicht kennen. Das Auftreten dieser zwei, zunächst unbestimmten Parameter ist aber durchaus nötig. Erstens muß  $\lambda$  so beschaffen sein, daß die in dem Kasten enthaltene Gesamtteilchenzahl der Sorte „1“ einen gegebenen Wert hat (denselben wie vor der Entmischung):

$$N \int_0^d \int_0^h \lambda \, dx \, dz = N_0 d \cdot h.$$

Zweitens darf im stationären Zustand (wegen der Undurchdringlichkeit von Boden und Deckel) in der  $z$ -Richtung im Mittel über den Querschnitt kein Teilchenstrom fließen:

$$\overline{N}_z = \frac{N}{D} \int_0^d \left( -D \frac{\partial \lambda}{\partial z} + v \lambda \right) dx = 0.$$

Den folgenden Betrachtungen legen wir den allgemeineren Fall a) mit den Randbedingungen (3.8) und (3.9) zugrunde, welcher nach dem Gesagten Fall b) mit einschließt.

#### 4. Näherungsweise Behandlung der Randwertaufgabe.

*A. Entwicklung nach der Thermodiffusionskonstanten.* Nach dem in der Einleitung über den Bau eines Clusius'schen Trennrohrs Gesagten, haben wir das durch (3.7 bis 9) gegebene Randwertproblem zunächst für einen Bereich zu lösen, in welchem die Konzentration nur wenig veränderlich ist. Die Konzentration wird exakt konstant, wenn wir die Thermodiffusionskonstante  $\alpha$  in (3.7) gleich Null setzen. Wir können daher —  $\alpha$  ist größtenteilsordnungsmäßig  $1/100$  für Luft oder Chlor —  $\lambda$  nach  $\alpha$  entwickeln<sup>1)</sup>:

$$\lambda = \lambda_0 + \alpha \lambda_1 + \dots \quad (4.1)$$

Ferner wollen wir voraussetzen, daß  $\Delta A$  zwischen 0 und dem durch die Thermodiffusion bestimmten Gleichgewichtswert oder in der Nähe dieses Intervalls liegen soll, so daß also  $\Delta A \rightarrow 0$  geht mit  $\alpha \rightarrow 0$ :

$$\Delta A = \alpha k + \dots \quad (4.2)$$

Einsetzen von (4.1 und 2) in (3.7 bis 9), Ordnen nach Potenzen von  $\alpha$  und Vergleich der Koeffizienten ergibt die Gleichungen für die Funktionen  $\lambda_0, \lambda_1, \dots$ . Für  $\lambda_0$  erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial \lambda_0}{\partial x} \right) - D \frac{\partial^2 \lambda_0}{\partial z^2} + v \frac{\partial \lambda_0}{\partial z} = 0$$

und die Randbedingungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda_0}{\partial x} &= 0, & \text{für } x = 0, d, \\ \lambda_0 &= A, & \text{für } z = 0, h. \end{aligned}$$

Diese sind erfüllt, wenn

$$\lambda_0 = \text{const} = A,$$

<sup>1)</sup>  $\alpha$  kann, da  $\lambda$  nur wenig veränderlich ist, auf jeden Fall als konstant angesehen werden. Es wäre ausführlicher  $\alpha = \alpha(A)$  zu schreiben.  $\alpha$  ist überdies für Isotope sogar in dem ganzen Bereich von  $\lambda$  nach der Enskog-Chapmanschen Theorie nur wenig veränderlich (vgl. 3.4), was wir jedoch hier nicht zu benutzen brauchen.

wie auch schon von vornherein klar war. Für  $\lambda_1$  erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ -D \frac{\partial \lambda_1}{\partial x} - A(1-A) \frac{D}{T} \frac{dT}{dx} \right] - D \frac{\partial^2 \lambda_1}{\partial z^2} + v \frac{\partial \lambda_1}{\partial z} = 0 \quad (4.3)$$

und die Randbedingungen

$$\left. \begin{aligned} -D \frac{\partial \lambda_1}{\partial x} - A(1-A) \frac{D}{T} \frac{dT}{dx} &= 0 & \text{für } x = 0, d, \\ \lambda_1 &= 0, k & \text{für } z = 0, h. \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

Durch die Entwicklung nach  $\alpha$ , welche vorgenommenen werden kann dank der Unterteilung des Rohres durch Scheibchen, sind wir somit zu einem linearen Randwertproblem gelangt.

Wir führen noch statt  $\lambda_1$  die Funktion  $u$  ein:

$$u = \lambda_1 + A(1-A) \ln \frac{T}{T_m} \approx \lambda_1 + \frac{1}{l} \left( x - \frac{d}{2} \right), \quad (4.5)$$

wobei wir kleinen relativen Temperaturunterschied  $\Delta T/T_m$  vorausgesetzt, demgemäß den Logarithmus entwickelt und

$$\frac{1}{l} = A(1-A) \frac{\Delta T}{T_m} \cdot \frac{1}{d} \quad (4.6)$$

gesetzt haben. Die an Stelle von (4.3 und 4) tretenden Gleichungen für  $u$  lauten, wenn wir  $D$  als konstant ansehen, was bei kleinem  $\Delta T/T_m$  zulässig ist, folgendermaßen:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{v}{D} \frac{\partial u}{\partial z} = 0, \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = 0, d, \quad (4.8)$$

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{l} \left( x - \frac{d}{2} \right) & \text{für } z = 0, \\ u &= \frac{1}{l} \left( x - \frac{d}{2} \right) + k & \text{für } z = h. \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

Im stationären Zustand [s. (3.11 und 13),  $v$  werde = 0 gesetzt] gilt außerdem noch

$$\int_0^d \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=0} dx = 0.$$

Hierdurch ist ein bestimmtes  $k$  festgelegt. Da außer (4.9) alle fraglichen Gleichungen homogen in  $u$  sind, muß dieses  $k$  proportional  $1/l$  sein und daher gilt insbesondere nach (4.6 und 2)

$$k = \frac{\Delta A}{\alpha} \sim A(1 - A).$$

Die Abhängigkeit von den übrigen Parametern, z. B. der Temperaturdifferenz, läßt sich nicht so einfach angeben, da diese auch in  $v$  eingehen. Dazu, ebenso wie zur Auffindung des Proportionalitätsfaktors, müssen wir die Funktion  $u$  tatsächlich berechnen.

*B. Fourier-Entwicklung. Zurückführung auf ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen.* Es liegt nahe, um die Randbedingung (4.8) identisch zu erfüllen, den Fourierschen Ansatz<sup>1)</sup> zu machen:

$$u(x, z) = \sum_{v=0}^{\infty} u_v(z) \cos v \frac{x\pi}{d}. \quad (4.10)$$

Damit auch überall die Gleichung (4.7) und die Randbedingungen (4.9) definiert sind, müssen wir  $v$  und die in (4.9) vorkommende, lineare Funktion  $1/l \cdot (x - d/2)$  in entsprechende cos-Reihen entwickeln. Setzen wir im Intervall  $0 < x < d$

$$v = \sum a_u \cos \mu \frac{x\pi}{d}, \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{l} \left( x - \frac{d}{2} \right) = \sum b_v \cos v \frac{x\pi}{d}, \quad (4.12)$$

so ist

$$a_u = \frac{2}{d} \int_0^d v \cos \mu \frac{x\pi}{d} dx; \quad b_v = \frac{2}{ld} \int_0^d \left( x - \frac{d}{2} \right) \cos v \frac{x\pi}{d} dx.$$

Durch fortgesetzte partielle Integration findet man

$$\int_0^d v \cos \mu \frac{x\pi}{d} dx = \frac{d^2}{\mu^2 \pi^2} \left| \frac{dv}{dx} \cos \mu \frac{x\pi}{d} \right|_0^d - \frac{d^4}{\mu^4 \pi^4} \left| \frac{d^3 v}{dx^3} \cos \mu \frac{x\pi}{d} \right|_0^d,$$

<sup>1)</sup> Es handelt sich um eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen der Gleichung

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = -\omega^2 f$$

mit der Randbedingung  $\frac{df}{dx} = 0$  für  $x = 0, d$ . So formuliert, läßt sich unser Verfahren ohne weiteres auf das zylindrische Problem übertragen, was im II. Teil der Arbeit geschehen soll.

und daraus mittels (2.13) unter Benutzung von (2.14)

$$v = \bar{v} + \frac{2Cd^3}{\pi^2} \sum_{\mu=1,3,\dots} \frac{1}{\mu^2} \left(1 - \frac{12}{\mu^2 \pi^2}\right) \cos \mu \frac{x\pi}{d} + \frac{12Cd^2\delta}{\pi^2} \sum_{\mu=2,4,\dots} \frac{1}{\mu^2} \cos \mu \frac{x\pi}{d}. \quad (4.13)$$

Es genügt (vgl. Anm. 1, S. 68) im folgenden nur den einfacheren Fall, wo  $\bar{v} = 0$  ( $\delta = 0$ ), zu behandeln:

$$v = \frac{2Cd^3}{\pi^2} \sum_{\text{ung.}} \frac{1}{\mu^2} \left(1 - \frac{12}{\mu^2 \pi^2}\right) \cos \mu \frac{x\pi}{d}. \quad (4.14)$$

Die  $b_v$  verschwinden für gerade  $v$  und haben für ungerades  $v$  den Wert

$$b_v = - \frac{4d}{\pi^2 l} \cdot \frac{1}{v^2}. \quad (4.15)$$

Wir setzen, indem wir den Wert (4.6) von  $l$  benutzen, zur Abkürzung

$$\beta = \frac{4d}{\pi^2 l} = \frac{4A(1-A)\Delta T}{\pi^2 T_m} \quad (4.16)$$

und gehen mit (4.15) und (16) in (4.12) ein. (4.9) und (12) ergeben dann

$$\left. \begin{aligned} u(x,0) &= -\beta \sum_{\text{ung.}} \frac{1}{v^2} \cos \frac{v x \pi}{d}, \\ u(x,h) &= -\beta \sum_{\text{ung.}} \frac{1}{v^2} \cos \frac{v x \pi}{d} + k. \end{aligned} \right\} \quad (4.17)$$

Nun sind (4.10) und (14) in die Differentialgleichung (4.7) einzutragen.

In dem Glied  $v \frac{\partial u}{\partial z}$  treten dabei cos-Produkte auf, welche wir mit Hilfe bekannter trigonometrischer Formeln leicht in lineare cos verwandeln können. Wir ordnen nach diesen, behalten nur die ersten beiden Glieder  $v = 0,1$  bei und auch diese nur insoweit, als sie  $u_0$  und  $u_1$  enthalten ( $u'_v$  bedeutet  $du_v/dz$ ):

$$\left. \begin{aligned} \frac{v}{D} \frac{\partial u}{\partial z} &= - \frac{2Cd^3}{\pi^2 D} \left( \frac{12}{\pi^2} - 1 \right) \left( \cos \frac{x\pi}{d} + \dots \right) \left( u'_0 + u'_1 \cos \frac{x\pi}{d} + \dots \right) \\ &= - \frac{2Cd^3}{\pi^2 D} \left( \frac{12}{\pi^2} - 1 \right) \left[ \frac{1}{2} u'_1 + \dots + (u'_0 + \dots) \cos \frac{x\pi}{d} + \dots \right]. \end{aligned} \right\} \quad (4.18)$$

Für den Faktor vor der eckigen Klammer, welcher die Dimension  $\text{cm}^{-1}$  hat, setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{2Cd^3}{\pi^2 D} \left( \frac{12}{\pi^2} - 1 \right) = \frac{\pi}{a}. \quad (4.19)$$

Trägt man jetzt (4. 10 und 18) in (4. 7) ein, so erhält man eine cos-Reihe, welche identisch verschwinden muß. Dies gibt für die ersten beiden Koeffizienten die Bedingungen<sup>1)</sup>:

$$u_0'' + \frac{\pi}{2a} u_1' = 0, \quad (4.20)$$

$$-\frac{\pi^2}{d^2} u_1 + u_1'' + \frac{\pi}{a} u_0' = 0. \quad (4.21)$$

Zu diesem System gewöhnlicher, simultaner Differentialgleichungen für  $u_0, 1$  gehören auf Grund von (4. 17) die Randbedingungen

$$u_0(0) = 0, \quad u_0(h) = k, \quad (4.22)$$

$$u_1(0) = u_1(h) = -\beta. \quad (4.23)$$

*C. Integration des gewöhnlichen Differentialgleichungssystems.* Aus (4. 20) folgt unter Benutzung von (4. 22) durch Integration

$$u_0' - u_0'(0) + \frac{\pi}{2a} (u_1 + \beta) = 0$$

oder

$$\frac{\pi}{a} u_0' = \frac{\pi}{a} u_0'(0) - \frac{\pi^2}{2a^2} (u_1 + \beta). \quad (4.24)$$

Mit den Abkürzungen

$$\pi^2 \left( \frac{1}{d^2} + \frac{1}{2a^2} \right) = \varkappa^2 \quad (4.25)$$

und

$$\frac{\beta - \frac{2a}{\pi} u_0'(0)}{1 + \frac{2a^2}{d^2}} = \xi \quad (4.26)$$

bekommen wir durch Einsetzen von (4. 24) in (4. 21)

$$(u_1 + \xi)'' = \varkappa^2 (u_1 + \xi).$$

Es ist also

$$u_1 = -\xi + C_1 e^{\varkappa z} + C_2 e^{-\varkappa z}.$$

<sup>1)</sup> Das vollständige Gleichungssystem lautet unter Benutzung der Koeffizienten  $a_u$  aus (4. 11):

$$u_0'' - \frac{1}{2D} \sum_{u=0}^{\infty} a_u u_u' = 0$$

und für  $r \geq 1$ :

$$-\frac{r^2 \pi^2}{d^2} u_r + u_r'' - \frac{1}{2D} \left[ a_r u_0' + \sum_{u=0}^{\infty} a_u (u_{r+u}' + u_{r-u}')$$

$C_{1,2}$  sind so zu wählen, daß (4.23) erfüllt ist. Dies gibt die Bedingungen:

$$C_1 + C_2 = \xi - \beta$$

$$C_1 e^{zh} + C_2 e^{-zh} = \xi - \beta.$$

Daraus folgt

$$C_1 = (\xi - \beta) \cdot \frac{1 - e^{-zh}}{e^{zh} - e^{-zh}}; \quad C_2 = (\xi - \beta) \cdot \frac{e^{zh} - 1}{e^{zh} - e^{-zh}}$$

und somit nach einer kleinen Umformung

$$u_1 = -\beta + (\xi - \beta) \left[ \frac{\operatorname{Coj} z \left( z - \frac{h}{2} \right)}{\operatorname{Coj} z \frac{h}{2}} - 1 \right]. \quad (4.27)$$

Aus (4.22, 24 und 27) ergibt sich  $u_0$  selbst:

$$u_0 = \int_0^z \left[ u_0'(0) - \frac{\pi}{2a} (u_1 + \beta) \right] dz$$

$$= u_0'(0) \cdot z - \frac{\pi}{2a} (\xi - \beta) \left[ \frac{\operatorname{Sin} z \left( z - \frac{h}{2} \right) + \operatorname{Sin} z \frac{h}{2}}{\operatorname{Coj} z \frac{h}{2}} - z \right]. \quad (4.28)$$

Für  $z = h$  haben wir speziell

$$u_0(h) = k = h \left[ u_0'(0) - \frac{\pi}{2a} (\xi - \beta) \left( \frac{2}{h} \operatorname{Tg} \frac{zh}{2} - 1 \right) \right]. \quad (4.29)$$

(4.29) können wir noch vereinfachen, indem wir uns an die Voraussetzung

$$h \gg d$$

erinnern und beachten, daß nach (4.25)

$$z > \frac{\pi}{d}.$$

Es ist somit

$$h z \gg 1; \quad \frac{2}{h z} \operatorname{Tg} \frac{h z}{2} \ll 1.$$

Statt (4.29) schreiben wir daher, indem wir den Wert (4.26) für  $\xi$  einsetzen, angenähert:

$$k = \frac{4A}{\alpha} = h \cdot \frac{u_0'(0) - \frac{\pi}{2a} \beta}{1 + \frac{d^2}{2a^2}}$$

oder mit Benutzung des Wertes (4.16) von  $\beta^1$ :

$$\Delta A = h \cdot \frac{\alpha u'_0(0) - \frac{2\alpha}{\pi a} \cdot \frac{\Delta T}{T_m} A (1 - A)}{1 + \frac{d^2}{2a^2}}. \quad (4.30)$$

Nach (4.19) und (2.13) hat  $d^2/2a^2$  die Bedeutung:

$$d^6 \cdot \left[ \left( \frac{12}{\pi^2} - 1 \right) \frac{\sqrt{2}}{6\pi^2} \cdot \frac{\mu g p_0}{R T_0} \cdot \frac{\Delta T}{T_0} \cdot \frac{1}{D\eta} \right]^2.$$

Schreiben wir hierfür  $(d/d^*)^6$ , so ergibt sich bei Ausrechnung der Zahlenfaktoren

$$d^* = \sqrt[6]{610 \cdot \frac{R T_0}{\mu g p_0} \cdot \frac{T_0}{\Delta T} \cdot D\eta}. \quad (4.31)$$

$d^*$  ist eine für unser Problem charakteristische Länge. Im Anschluß an (4.30) führen wir eine weitere solche Länge ein<sup>2)</sup><sup>3)</sup>:

$$H^* = \frac{1 + \frac{d^2}{2a^2}}{\frac{2\alpha}{\pi a} \cdot \frac{\Delta T}{T_m}} = \frac{1,11}{\alpha} \cdot \frac{T_m}{\Delta T} \cdot \frac{1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6}{\left( \frac{d}{d^*} \right)^2} \cdot d^*. \quad (4.32)$$

(4.30) schreibt sich darnach so:

$$\alpha u'_0(0) = \left[ 1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6 \right] \left[ \frac{\Delta A}{h} + \frac{A(1 - A)}{H^*} \right].$$

<sup>1)</sup> Ist  $v \neq 0$ , so kommen in (4.20 u. 21) weitere Glieder, die  $\bar{v}$  enthalten, hinzu. Die Durchrechnung dieses Falles zeigt, daß man  $\frac{\bar{v}}{D} h \ll 1$  voraussetzen muß, wenn  $k$  proportional  $h$  werden soll. In der erweiterten Gleichung (4.30) treten, wie sich dabei außerdem ergibt, Glieder nur von der Ordnung  $\frac{\bar{v}}{D} d$  hinzu. Diese sind also von höherer Ordnung als  $d/h$  und daher konsequent zu vernachlässigen. (4.30) gilt demnach auch, wenn  $\bar{v} \neq 0$ . Die Bedingung  $\frac{\bar{v}}{D} h \ll 1$  ist in allen praktischen Fällen realisiert. Man sieht dies z. B. aus (6.10), wenn man beachtet, daß nach unseren Voraussetzungen  $h/H^* \ll 1$ . — <sup>2)</sup> Im Fall der zylindrischen Anordnung tritt, wie im II. Teil gezeigt wird, bei dünnem Draht ein Faktor  $\ln r_2/r_1$  hinzu, was  $H^*$  vergrößert. Die Ausnutzung des Temperaturgefälles ist in diesem Falle schlechter. — <sup>3)</sup> Die Zahlenfaktoren in  $d^*$  und  $H^*$  wurden in der Note in den Naturwissenschaften (27, 230, 1939) versehentlich um einen Faktor  $\sqrt[6]{2}$  bzw.  $\sqrt{2}$  falsch angegeben, der Widerspruch mit der von W. van der Grinten, Naturwissenschaften 27, 317, 1939 angegebenen Formel fällt hiermit fort innerhalb der Genauigkeit der Rechnung.

Mit  $u'_0(0)$  hängt der Teilchentransport nach (3.13, 4.1, 5 und 10) wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned}\bar{\mathfrak{R}}_z &= -\frac{ND}{d} \int_0^d \alpha \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=0} dx + NA \bar{v} \\ &= -ND\alpha u'_0(0) + NA \bar{v}.\end{aligned}$$

Diese Beziehung gilt exakt für dasjenige  $u'_0(0)$ , welches man durch Lösung des vollständigen Gleichungssystems (s. Anm. 1, S. 66) erhalten würde, und angenähert auch für unser  $u'_0(0)$ , das aus (4.20 und 21) entstand. Einsetzen von dem hierfür gefundenen Ausdruck ergibt uns den gewünschten *Zusammenhang zwischen Teilchentransport und Konzentrationsdifferenz*<sup>1)</sup>:

$$\bar{\mathfrak{R}}_z = -ND \left[ 1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6 \right] \cdot \left[ \frac{A\Lambda}{h} + \frac{\Lambda(1-\Lambda)}{H^*} \right] + NA \bar{v}. \quad (4.33)$$

*D. Verlauf der Konzentration.* Bevor wir zur Anwendung dieses Ergebnisses übergehen, betrachten wir den Verlauf des Molenbruches  $\lambda$  noch etwas näher. Nach (4.1, 5, 10 und 16) ist

$$\lambda \approx \Lambda + \alpha \left[ u_0 + u_1 \cos \frac{x\pi}{d} + \frac{\pi^2 \beta}{4} \left( \frac{1}{2} - \frac{x}{d} \right) \right].$$

$u_0$  und  $u_1$  sind durch (4.27 und 28) gegeben. Die darin vorkommenden Terme, welche hyperbolische Funktionen enthalten, sind im ganzen Intervall  $0 < z < h$  verschwindend klein, außer an den beiden Rändern in Bereichen der Größenordnung  $1/\alpha$  ( $\ll h$ ). In Fig. 3 ist qualitativ  $u_0 = \frac{1}{\alpha} \left[ \lambda \left( \frac{d}{2}, z \right) - \Lambda \right]$  aufgetragen. In Fig. 4 ist  $u_1$  aufgetragen, welches nach (4.27) außer in der Nähe der Ränder überall konstant und  $= -\xi$  ist.  $u_0$  ist nach (4.28) im Mittel von der Größenordnung  $\beta \cdot \frac{h}{d}$ ,  $u_1$  nach (4.27) von der Größenordnung  $\beta$ , also sehr klein im Vergleich zu  $u_0$ . Dies ist ein Hinweis darauf, daß unser Verfahren konvergiert. In Fig. 5 ist noch der Konzentrationsverlauf in der  $x$ -Richtung qualitativ aufgezeichnet.

<sup>1)</sup> In  $H^*$  geht nach (4.32)  $\alpha$  ein, welches selbst noch etwas von  $\Lambda$  abhängen könnte [vgl. den Zusammenhang (3.4) von  $\alpha$  mit der Chapmanschen Thermo-diffusionskonstanten  $k_T$ ]. Fassen wir  $\alpha$  als unabhängig von  $\Lambda$  auf, was nach (3.4) bei Isotopen mit ziemlicher Annäherung möglich ist, so ist auch  $H^*$  konstant. Dies wird später (Abschnitt 6) für uns wichtig werden.

Es wäre zur Gewinnung der Formel (4.33) nicht nötig gewesen, die genauen Ausdrücke für  $u_{0,1}$  zu berechnen, sondern wir hätten schon von Anfang an von der Bedingung  $hx \gg 1$  Gebrauch machen können. Diese bringt es mit sich, daß fast im ganzen Intervall  $0 < z < h$

$$u_1'' \approx 0, \quad (4.34)$$

so daß man an Stelle von (4.20 und 21) angenähert das einfachere Gleichungssystem

$$u_0'' + \frac{\pi}{2a} u_1' = 0, \quad (4.35)$$

$$- \frac{\pi^2}{d^2} u_1 + \frac{\pi}{a} u_0' = 0 \quad (4.36)$$

Fig. 3. Verlauf der Konzentration in vertikaler Richtung in der Mitte zwischen den beiden Platten.

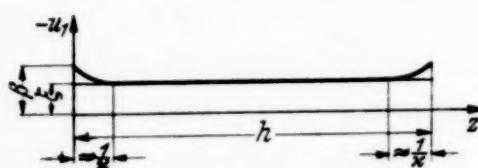


Fig. 4. Verlauf der Funktion  $u_1$ .

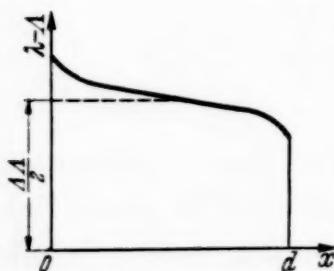


Fig. 5. Konzentrationsverlauf in horizontaler Richtung in der Höhe  $z = h/2$ .

verlaufs erhält, auf welches wir nicht verzichten wollten. Zwar stellt die von uns berechnete Konzentrationsverteilung in der Nähe von  $z = 0$ ,  $h$  wegen der idealisierten Randbedingungen ebenfalls eine Idealisierung dar. Aber diese führt zum richtigen Ergebnis für die Entmischung ebenso, wie es auch für die Berechnung der Konvektion nicht wesentlich auf die Einzelheiten an den Umkehrstellen der Strömung ankommt.

Zum Schluß bringen wir noch eine Abschätzung zu der Feststellung auf S. 61, daß der Teilchentransport durch Konvektion groß ist im Vergleich zu dem durch Thermodiffusion. Der letztere beträgt nach (3.5)

$$\mathfrak{N}^{(T)} = N \alpha \lambda (1 - \lambda) \frac{D}{T} \frac{d T}{d x},$$

setzen kann. Aus (4.35) ergibt sich mit Berücksichtigung von (4.23)

$$u_1 = - \frac{2a}{\pi} [u_0' - u_0'(0)] + \beta$$

und durch Einsetzen in (4.36) dann sofort

$$u_0' \approx \frac{\Delta A}{\alpha h} = \frac{u_0'(0) - \frac{\pi}{2a} \beta}{1 + \frac{d^2}{2a^2}}.$$

Damit haben wir wieder (4.30) gefunden auf kürzerem Weg. Die frühere, ausführlichere Integration hat aber den Vorteil, daß man dabei ein vollständiges Bild des ungefähren Konzentrations-

für den mittleren Konvektionstransport setzen wir

$$\mathfrak{N}^{(K)} = \frac{N}{d} \int_0^{d/2} v \, d \, x = - N C \frac{d^3}{64} \quad (\text{nach 2. 13}).$$

Nach (4.19) ist

$$\frac{1}{a} \approx \frac{1}{75} \frac{C d^3}{D}, \quad \text{daher } \mathfrak{N}^{(K)} \approx N \frac{D}{a}.$$

Das Verhältnis beträgt somit

$$\frac{\mathfrak{N}^{(T)}}{\mathfrak{N}^{(K)}} \approx \alpha \lambda (1 - \lambda) \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{a}{d}$$

und ist also, wenn  $a \approx d$  ( $d \approx d^*$  nach 4.31), von der Größenordnung  $\alpha$ .

### 5. Diskussion der einfachen Trennvorrichtung.

Unter einer einfachen Trennvorrichtung verstehen wir ein verhältnismäßig kurzes ( $h \ll H^*$ ), nicht durch Scheibchen weiter unterteiltes Trennrohr, dessen Wirkung unmittelbar nach (4.33) berechnet werden kann. Stets wollen wir in diesem Paragraphen annehmen, daß keine Entnahme erfolgt, d. h.  $\bar{v} = 0$  ist.

*A. Stationärer Zustand.* Im stationären Zustand ( $\overline{\mathfrak{N}}_b = 0$ ) gilt nach (4.33), wenn auch  $\bar{v} = 0$  gesetzt wird,

$$\Delta \Delta = - \Delta (1 - \Delta) \frac{h}{H^*}. \quad (5.1)$$

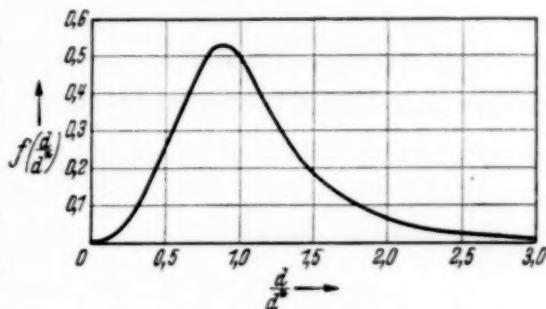


Fig. 6. Abhängigkeit der Entmischung vom Plattenabstand (vgl. 5.2).

Wir diskutieren zunächst die Abhängigkeit der Entmischung vom Plattenabstand  $d$  bei festem  $h, d^*$  und  $\Delta$ . Nach (4.32) und (5.1) ist in diesem Falle

$$\Delta \Delta \sim \frac{\left(\frac{d}{d^*}\right)^2}{1 + \left(\frac{d}{d^*}\right)^6} = f\left(\frac{d}{d^*}\right). \quad (5.2)$$

$\Delta \Delta$  nimmt also insbesondere ab wie  $d^{-4}$  für  $d \gg d^*$  (s. Fig. 6). Dies wurde experimentell gefunden von Clusius und Dickel<sup>1)</sup>.

Der optimale Abstand beträgt

$$d_{\text{opt}} = 0,89 d^*. \quad (5.3)$$

<sup>1)</sup> Siehe C.-D. I.

Setzt man  $d = 0,89 d^*$  in (4. 32) ein, so erhält man

$$H_{\text{opt}}^* = \frac{2,1}{\alpha} \cdot \frac{T_m}{\Delta T} \cdot d^*. \quad (5.4)$$

$H_{\text{opt}}^*$  ist diejenige charakteristische Länge, auf welcher bei günstiger Wahl von  $d$  eine merkliche Entmischung eintritt.

Zur Erläuterung geben wir ein Zahlenbeispiel. Für Luft ist nach (3. 4)  $\alpha = 0,023$ . Mit  $D = 0,2 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $\eta = 2 \cdot 10^{-4} \text{ dyn sec/cm}^2$ ,  $p_0 = 1 \text{ Atm.}$ ,  $T_0 = T_m = 400^\circ K$ ,  $\Delta T/T_m = 0,5$  ergibt sich nach (4. 31)

$$d^* = 0,38 \text{ cm}$$

und nach (5. 3 und 4)

$$d_{\text{opt}} = 0,34 \text{ cm}, \quad H_{\text{opt}}^* = 68 \text{ cm}.$$

Ferner berechnen wir das Verhältnis der Entmischung mit und ohne Konvektion. Ohne Konvektion, lediglich auf Grund einmaliger Thermo-diffusion, würde man, wie leicht aus (3. 5) zu entnehmen ist, die Entmischung haben

$$\Delta A_0 = -\alpha A (1 - A) \frac{\Delta T}{T_m}$$

(= einer idealen Trennstufe in der Bezeichnung von Clusius). Mit Konvektion erhalten wir bestenfalls nach (5. 1 und 4) die Trennung

$$\Delta A = 0,48 \alpha A (1 - A) \frac{\Delta T}{T_m} \frac{h}{d^*},$$

für das Verhältnis also

$$\frac{\Delta A}{\Delta A_0} = 0,48 \frac{h}{d^*},$$

woraus die Wirksamkeit des Gegenstromprinzips erhellt ( $h \gg d^*$ ).

Wichtig ist außerdem die Abhängigkeit der Entmischung vom Druck  $p_0$  bei festem  $h$ ,  $d$ ,  $T$  und  $\Delta$ . Die Diffusionskonstante hängt vom Druck ab, und zwar gilt<sup>1)</sup>

$$D = \frac{D_0(T)}{p_0}. \quad (5.5)$$

Daher ist nach (4. 31)

$$d^{*3} \sim \frac{1}{p_0^3}$$

und nach (4. 32) und (5. 1)

$$\Delta A \sim \frac{\left(\frac{p_0}{p_0^*}\right)^2}{1 + \left(\frac{p_0}{p_0^*}\right)^4} = g\left(\frac{p_0}{p_0^*}\right), \quad (5.6)$$

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Handb. d. Phys. Geiger-Scheel, Berlin 1926, IX, Art. G. Jäger, S. 434 f.

wobei

$$p_0^* = \sqrt{610 \cdot \frac{R T_m}{\mu g d^3} \cdot \frac{T_m}{\Delta T} \cdot D_0 \eta}. \quad (5.7)$$

$\Delta A$  durchläuft also wieder ein Maximum (s. Fig. 7), was ebenfalls von Clusius und Dickel experimentell gefunden wurde<sup>1)</sup>.

Bisher hatten wir stets  $\Delta T$  festgehalten. W. Groth<sup>2)</sup> hat experimentell gefunden, daß es auch ein optimales  $\Delta T$  gibt. Für die Abhängigkeit der Entmischung von der Temperatur ist die Temperaturabhängigkeit von  $D$  und  $\eta$  von Belang. Wir können aber schon ohne deren genaue Kenntnis qualitativ einsehen, daß die Entmischung mit wachsendem  $\Delta T$  zunächst zunehmen, bei großem  $\Delta T$  aber wieder abnehmen muß. Für

$\Delta T = 0$  ist nach (4.31)  $d^* = \infty$  und daher nach (4.32) auch  $H^* = \infty$ . Mit wachsendem  $\Delta T$  und konstantem  $p_0$  nimmt  $d^*$  und damit (bei festem  $d$ )  $H^*$  zunächst ab. Wird dabei der Wert  $d^* = 1,12 d$  (vgl. 5.3) unterschritten, so nimmt von da ab  $H^*$  wieder zu. Bei hinreichend großem  $\Delta T$  nimmt aber, da  $D$  und  $\eta$  mit der Temperatur jedenfalls zunehmen,  $d^*$  wieder zu und dementsprechend auch  $H^*$ , gegebenenfalls nach vorherigem, nochmaligem Durchlaufen des Minimums bei  $d^* = 1,12 d$ <sup>3)</sup>.

*B. Quasistationärer Zustand. Einstelldauer.* Wir betrachten eine einfache Trennvorrichtung, bei der unten mit Gas von der gegebenen Konzentration  $A$  gespült wird, während oben ein abgeschlossener Behälter angebracht ist mit Gas von der zeitlich langsam veränderlichen Konzentration  $A + \Delta A$ . Im Ausgangszustand, zur Zeit  $t = 0$ , sei die Konzentration überall konstant =  $A$ , also

$$\Delta A(t = 0) = 0. \quad (5.8)$$

Durch (4.33) (mit  $\bar{v} = 0$ ) ist der im Mittel pro Flächeneinheit in vertikaler Richtung fließende Diffusionsstrom gegeben. Wir greifen einen zwischen beiden Platten ausgespannten Querschnitt  $q$  (senkrecht zur Stromrichtung) heraus und nennen das auf diesen entfallende Behältervolumen  $V$ . Ist

<sup>1)</sup> Siehe C.-D. I. — <sup>2)</sup> W. Groth, Naturwissensch. **27**, 260, 1939. — <sup>3)</sup> Es ist zu berücksichtigen, daß unsere Formeln (4.31, 32) eigentlich nur für kleine  $\Delta T$  gelten; jedoch ist deswegen die obige, qualitative Diskussion wohl trotzdem richtig.

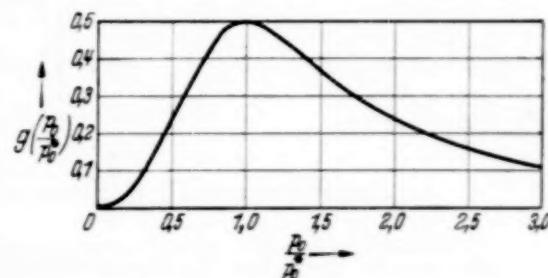


Fig. 7.  
Abhängigkeit der Entmischung vom Druck  
(vgl. 5.6).

$V \gg hq$ , so gilt für die zeitliche Abnahme der in dem Behälter befindlichen schweren Komponente

$$\frac{d}{dt} V N (\Lambda + \Delta \Lambda) = \bar{\mathfrak{N}}_z \cdot q. \quad (5.9)$$

Mit den Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} \chi &= \Delta \Lambda + \frac{\Lambda (1 - \Lambda) h}{H^*}, \\ \tau &= \frac{h V}{q D \left[ 1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6 \right]} \end{aligned} \right\} \quad (5.10)$$

erhalten wir

$$\frac{d \chi}{dt} = - \frac{\chi}{\tau}.$$

Daraus ergibt sich bei Berücksichtigung von (5.8)

$$\Delta \Lambda = - \frac{\Lambda (1 - \Lambda) h}{H^*} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right). \quad (5.11)$$

Die genaue Gültigkeit dieser exponentiellen Zeitabhängigkeit ist, wie wir nochmals betonen wollen, auf den Fall der einfachen Trennvorrichtung beschränkt, wo  $h \ll H^*$ . Ferner ist unsere Betrachtung nur dann anwendbar, wenn das Vorratsvolumen groß ist gegen das Arbeitsvolumen (Volumen des Trennrohrs). Trifft dies nicht zu, wie z. B. im Falle eines abgeschlossenen Rohres ohne Vorratsbehälter, so ist die Integration der zeitabhängigen Gleichung (3.6) erforderlich. Größenordnungsmäßig richtig werden wir aber auch in diesem Falle die charakteristische Einstellzeit erhalten, wenn wir in (5.10)  $V = hq$  einsetzen. Dies hat auch Debye gefunden durch direkte Behandlung der nichtstationären Gleichung. Ergebnisse dieser noch unveröffentlichten Rechnung wurden von Korschning und Wirtz mitgeteilt<sup>1)</sup>.

Wir geben ein Zahlenbeispiel. Es hande sich etwa um ein mit Luft gefülltes Rohr von 1 m Länge und 0,4 cm Radius, an welchem oben ein Vorratsgefäß von 1 Liter Inhalt angeschlossen ist, und unten die natürliche Konzentration der Luft aufrechterhalten wird. Nehmen wir  $d^* = 0,4$  cm an [vgl. das Zahlenbeispiel S. 72<sup>2)</sup>], so ergibt sich aus (5.10) mit  $D = 0,2$  cm<sup>2</sup>/sec.

$$\tau = 140 \text{ Std.}$$

<sup>1)</sup> H. Korschning u. K. Wirtz, Naturwissensch. **27**, 367, 1939. — <sup>2)</sup> Die Entmischung ist, wie dort gezeigt wird, bei einem 1 m-Rohr schon recht erheblich; wir wollen aber trotzdem dieses Beispiel benutzen, um die Formeln für die einfache Trennvorrichtung zu erläutern.

Der Messung gut zugänglich ist endlich auch der Teilchentransport durch einen Querschnitt  $q = d^2$  zur Zeit  $t = 0$ . Er beträgt nach (5.9), (4.31 und 32) und wegen  $p_0 = \frac{N}{L} \cdot R T$  ( $L$  = Loschmidt-Zahl):

$$\begin{aligned} \bar{\mathfrak{N}}_z d^2 &= -ND d^2 \left[ 1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6 \right] \cdot \frac{A(1-A)}{H^*}, \\ &= -L \cdot \frac{\alpha}{680} \cdot \frac{\mu g}{\eta (R T_m)^2} \cdot \left( \frac{A T}{T_m} \right)^2 \cdot d^4 p_0^2 A (1-A). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Die Proportionalität mit  $d^4$  und  $p_0^2$  wurde von Clusius und Dickel experimentell gefunden<sup>1)</sup>.

#### 6. Diskussion der zusammengesetzten Trennvorrichtung.

Wir verstehen unter einer zusammengesetzten Trennvorrichtung eine Anordnung von beliebiger Höhe ( $H$ ), welche durch Netze (oder Lochscheibchen beim Clusiusschen Rohr) so unterteilt ist, daß auf die Unterabschnitte die Formeln für die einfache Trennvorrichtung angewandt werden können. — Für die folgenden Betrachtungen ist es nötig, die Abhängigkeit der in  $H^*$  eingehenden Thromodiffusionskonstanten  $\alpha$  von  $A$  zu spezialisieren. Wir legen die Näherung  $\alpha = \text{const}$  (vgl. 3.4) zugrunde, die alles Wesentliche zeigt, wenn auch noch nicht feststeht, wie genau sie tatsächlich zutrifft.

*A. Durchfluß = 0 ( $\bar{v} = 0$ ).* Am unteren Ende der Trennvorrichtung möge mit Gas von der Konzentration  $A_1$  gespült werden, oben befindet sich ein Reservoir mit Gas der Konzentration  $A_2$ . Aus (4.33) erhalten wir mit der Abkürzung

$$\frac{\zeta}{H^*} = - \frac{\bar{\mathfrak{N}}_z}{ND \left[ 1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6 \right]}, \quad (6.1)$$

indem wir statt  $h$  jetzt  $dZ$  schreiben, die Gleichung

$$\frac{dA}{dZ} = \frac{1}{H^*} [\zeta - A(1-A)]. \quad (6.2)$$

Dazu kommen die Bedingungen

$$A(0) = A_1, \quad A(H) = A_2. \quad (6.3)$$

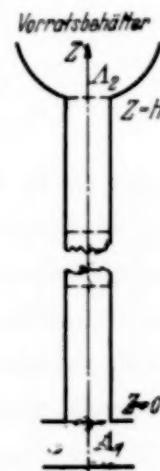


Fig. 8. Vertikalschnitt durch ein zusammengesetztes Trennrohr.

<sup>1)</sup> Siehe C.-D. I.

(6. 2) kann man leicht integrieren; es folgt:

$$H = \int dt = H^* \int_{A_1}^{A_2} \frac{dA}{\zeta - A(1 - A)} = \frac{H^*}{\sqrt{1 - 4\zeta}} \ln \left[ \frac{-A_2 + \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \zeta}}{A_2 - \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \zeta}} \cdot \frac{A_1 - \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \zeta}}{-A_1 + \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \zeta}} \right]. \quad (6.4)$$

Nach hinreichend langer Zeit tritt der *stationäre Zustand*  $\bar{\mathfrak{N}}_z = \zeta = 0$  ein. Aus (6. 4) ergibt sich in diesem Falle

$$\left. \begin{aligned} \frac{H}{H^*} &= \ln \left( \frac{1 - A_2}{A_2} \cdot \frac{A_1}{1 - A_1} \right) \\ \text{oder} \quad \frac{1 - A_2}{A_2} &= \frac{1 - A_1}{A_1} e^{H/H^*}. \end{aligned} \right\} \quad (6.5)$$

Wenn  $H \gg H^*$ , so geht nach (6. 5)  $A_2$  exponentiell  $\rightarrow 0$ :

$$A_2 \approx \frac{A_1}{1 - A_1} e^{-H/H^*}. \quad (6.6)$$

Durch (6. 5) ist die Abhängigkeit der optimalen Trennung von der Höhe des Trennrohrs gegeben. Bei den Versuchen von Clusius und Dickel scheint diese Beziehung realisiert zu sein. So ergibt sich z. B. aus dem in der ersten Arbeit<sup>1)</sup> veröffentlichten Versuch mit dem 1 m langen, luftgefüllten Rohr  $H^*$  mittels (6. 5) rückwärts zu 0,94 m. Benutzt man dieses  $H^*$ , um nach (6. 5) die Anreicherung beim 2,9 m langen Rohr zu berechnen, so findet man 84,5 % statt den experimentellen 85 %.

Ebenso wie in Abschnitt 5 können wir auch hier wieder den *zeitlichen Einstellvorgang* berechnen. Zu jedem  $A_2$  gehört bei gegebenem  $A_1$  und  $H/H^*$  nach (6. 4) ein bestimmtes  $\zeta$  und  $\bar{\mathfrak{N}}_z$  (nach 6. 1). Aus (6. 4) könnte man also die Funktion

$$\bar{\mathfrak{N}}_z = \bar{\mathfrak{N}}_z(A_2)$$

entnehmen. Hiermit ist einzugehen in die (5. 9) entsprechende Gleichung

$$VN \frac{dA_2}{dt} = q \bar{\mathfrak{N}}_z(A_2). \quad (6.7)$$

Hinzukommt wieder die Anfangsbedingung

$$A_2(t = 0) = A_1.$$

<sup>1)</sup> I. c. (s. S. 54, Anm. 1), 3. Versuch.

Die Rechnung wird einfach, wenn wir uns auf große  $t$  beschränken. Dann geht  $\zeta(\bar{\mathfrak{N}}_z) \rightarrow 0$  und  $A_2 \rightarrow A_2(\infty)$ , welches durch (6.5) gegeben ist. Aus (6.4) folgt für kleine  $\zeta$  und kleines  $\lambda = A_2 - A_2(\infty)$

$$4) \quad -\frac{1}{A_2(\infty)(1-A_2(\infty))} \cdot \lambda - \int_{A_1}^{A_2(\infty)} \frac{dA}{[A(1-A)]^2} \cdot \zeta = 0.$$

Es ist

$$0) \quad \int \frac{dA}{A^2(1-A)^2} = \int dA \left( \frac{1}{A} + \frac{1}{1-A} \right)^2 = \int dA \left[ \frac{1}{A^2} + \frac{1}{(A-1)^2} + \frac{2}{A(1-A)} \right].$$

Hiermit erhält man

$$5) \quad \frac{\lambda}{A_2(\infty)(1-A_2(\infty))} - \zeta \left( \left| \frac{1}{A} + \frac{1}{A-1} \right|_{A_1}^{A_2(\infty)} + 2 \frac{H}{H^*} \right) = 0.$$

Setzen wir außerdem noch  $H \gg H^*$  voraus, so überwiegt in dem Faktor von  $\zeta$  das Glied  $1/A_2(\infty)$  (vgl. 6.6) und man hat

$$\zeta \approx \lambda.$$

Benutzung von (6.1) und Einsetzen in (6.7) ergibt

$$6) \quad \frac{d\lambda}{dt} = -\frac{qD \left[ 1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6 \right]}{VH^*} \cdot \lambda.$$

Wir erhalten also für große  $t$  und  $H$  dieselbe Formel für die Abklingzeit wie bei der einfachen Trennvorrichtung (vgl. 5.10), nur mit  $H^*$  an Stelle von  $h$ . Weitere Einzelheiten des Einstellvorgangs (z. B. das Verhalten für kleine  $t$ ) wollen wir nicht untersuchen, da wir nun im Abschnitt B. auf ein bequemeres und für die Praxis noch besser geeignetes Maß der Ergiebigkeit des Verfahrens geführt werden.

*B. Durchfluß  $\neq 0$  ( $\bar{v} \neq 0$ ).* *Ergiebigkeit eines Trennrohrs.* Wir betrachten eine Trennvorrichtung, bei der im obersten Teil ( $Z > H$ ) kein Temperaturgefälle herrscht und die Konzentration daher konstant ( $= A_2$ ) ist. Der Teilchentransport in diesem Teil beträgt (vgl. 3.13)

$$\bar{\mathfrak{N}}_z = N A_2 \bar{v}.$$

Im stationären Zustand ist  $\bar{\mathfrak{N}}_z$  von  $Z$  unabhängig; daher folgt aus (4.33)

$$7) \quad -D \left[ 1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6 \right] \left[ \frac{dA}{dZ} + \frac{A(1-A)}{H^*} \right] + A \bar{v} = \text{const} = A_2 \bar{v}. \quad (6.9)$$

Mit der Abkürzung

$$8) \quad \frac{1}{1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6} \cdot \frac{\bar{v} H^*}{D} = \gamma \quad (6.10)$$

erhalten wir

$$\frac{dA}{dZ} = \frac{1}{H^*} [\gamma (A - A_2) + A^2 - A]. \quad (6.11)$$

Hinzukommt die Anfangsbedingung

$$A(0) = A_1. \quad (6.12)$$

$\gamma$  ist bekannt, da wir die Durchflußgeschwindigkeit  $\bar{v}$  als bekannt voraussetzen. Durch (6.11 und 12) ist daher eindeutig die Funktion

$$A(Z) = f(Z, A_1, A_2, \gamma)$$

bestimmt und wegen

$$A(H) = A_2 = f(H, A_1, A_2, \gamma) \quad (6.13)$$

auch  $A_2$  als Funktion von  $H$ ,  $A_1$  und  $\gamma$ , deren genaueren Untersuchung wir uns nun zuwenden.

Wir bemerken zunächst, daß nach (6.11) stets  $A_2 < A_1$  ist für jedes  $\gamma$ . Denn wäre  $A_2 > A_1$ , so würde aus (6.11) folgen, daß  $\frac{dA}{dZ} < 0$  im ganzen

Intervall  $0 < Z < H$ , was mit unserer Annahme über  $A_2$  unverträglich ist.

(6.11) kann man direkt integrieren. Nach (6.11) ist

$$\frac{H}{H^*} = \int_{A_2}^{A_1} \frac{dA}{-A^2 + A(1-\gamma) - \gamma A_2}. \quad (6.14)$$

Daraus folgt mit der Abkürzung

$$\sqrt{\frac{(1-\gamma)^2}{4} + \gamma A_2} = \frac{1-\eta}{2} \quad (6.15)$$

die Beziehung

$$\frac{H}{H^*} = \frac{1}{1-\eta} \cdot \ln \left[ \frac{1-A_2 - \frac{\gamma+\eta}{2}}{A_2 + \frac{\gamma-\eta}{2}} \cdot \frac{A_1 + \frac{\gamma-\eta}{2}}{1-A_1 - \frac{\gamma+\eta}{2}} \right]. \quad (6.16)$$

Durch (6.15 und 16) ist die in (6.13) geforderte Beziehung in ausgerechneter Form gegeben.

Wir fragen vor allem nach der kleinsten Konzentration  $A_{2\infty}$ , welche man mit einem sehr langen Trennrohr ( $H = \infty$ ) erreichen kann. Für die im Argument des Logarithmus von (6.16) auftretenden Ausdrücke führen wir die Abkürzungen  $A, B, C, D$  ein, in dem wir setzen:

$$\frac{H}{H^*} = \frac{1}{1-\eta} \ln \left[ \frac{B}{A} \cdot \frac{D}{C} \right].$$

Wenn  $H = \infty$ , muß also  $A \cdot C = 0$ , d. h. entweder  $A$  oder  $C = 0$  sein.

1) 1. Fall:  $\gamma$  klein. In diesem Falle ist nach (6.15) auch  $\eta$  klein und daher sind  $B, C, D > 0$ . Für  $H = \infty$  muß deshalb  $A = 0$  werden. Dies ist erfüllt, wie man sofort sieht, durch

$$A_{2\infty} = 0. \quad (6.17)$$

2) Das bedeutet, daß man bei hinreichend kleinem  $\gamma$  oder, was dasselbe ist, bei hinreichend kleinem Durchfluß  $\bar{v}$  mit Hilfe eines unendlich langen Trennrohrs vollständige Trennung erzielt.

3) 2. Fall:  $\gamma$  groß. Bei sehr großem  $\gamma$  würde, falls man wieder  $A_{2\infty} = 0$  setzt,  $C < 0$  werden. Also ist in diesem Falle die Nullstelle von  $C$  ausschlaggebend:

$$C = -A_1 + \frac{1-\gamma}{2} + \sqrt{\frac{(1-\gamma)^2}{4} + \gamma A_{2\infty}} = 0.$$

Daraus ergibt sich unter Benutzung von (6.10)

$$A_{2\infty} = A_1 - \frac{A_1(1-A_1)}{\gamma} = A_1 - A_1(1-A_1) \cdot \frac{D \left[ 1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6 \right]}{\bar{v} \cdot H^*}. \quad (6.18)$$

In diesem Fall kommt man also auch bei  $\infty$  langem Rohr nicht über eine gewisse partielle Entmischung hinaus; je größer der Durchfluß ist, desto geringer ist die höchstens erreichbare Trennwirkung.

3. Fall:  $\gamma = \gamma_0 = 1 - A_1$ . In diesem Grenzfall verschwinden  $A$  und  $C$  gleichzeitig und (6.14 und 15) besagen dasselbe. Wir bezeichnen den nach (6.10) zu  $\gamma_0$  gehörigen Durchfluß mit  $\bar{v}_0$  und erhalten

$$\bar{v}_0 = \left[ 1 + \left( \frac{d}{d^*} \right)^6 \right] \cdot \frac{(1-A_1)D}{H^*}. \quad (6.19)$$

$\bar{v}_0$  gibt den größten, zulässigen Wert der mittleren Durchflußgeschwindigkeit an, wenn durch ein  $\infty$  langes Rohr vollständige Entmischung erreicht werden soll.  $\bar{v}_0$  betrachten wir daher als Maß für die Ergiebigkeit eines Trennrohrs. Wie der Vergleich mit (5.12) zeigt, besteht die Beziehung

$$\bar{N}_z(t=0) = N A_1 \bar{v}_0.$$

Fall 1 bzw. Fall 2 sind, wie wir nun nachträglich präzisieren können, durch  $\bar{v} < \bar{v}_0$  bzw.  $\bar{v} > \bar{v}_0$  unterschieden.

Wir sprachen bisher nur von dem Grenzwert  $A_{2\infty}$ . Bei endlichem  $H$  ist  $A_2$  implizit durch (6.16) gegeben. Einen einfacheren, expliziten Ausdruck erhalten wir, wenn wir uns auf große  $H$  ( $H \gg H^*$ ) beschränken. Zunächst fragen wir nach dem asymptotischen Verhalten im Fall 1, wo  $\gamma < 1 - A_1$  und  $A_{2\infty} = 0$ . Aus (6.15) folgt durch Entwicklung der Wurzel nach  $A_2$

$$\eta = \gamma - A_2 \frac{2\gamma}{1-\gamma}.$$

In (6.16) eingesetzt, ergibt dies, bei konsequenter Berücksichtigung der Kleinheit von  $A_2$ ,

$$\frac{H}{H^*} \approx - \frac{1}{1-\gamma} \ln \left[ \frac{A_2 \left(1 + \frac{\gamma}{1-\gamma}\right)}{1-\gamma} \cdot \frac{1-A_1-\gamma}{A_1} \right]$$

oder

$$A_2 \approx (1-\gamma)^2 \frac{A_1}{1-A_1-\gamma} \cdot e^{-\frac{H(1-\gamma)}{H^*}}. \quad (6.20)$$

Für  $\gamma = 0$  ist diese Formel, wie es sein muß, identisch mit (6.6).

Im Fall 2, wo  $\gamma > 1 - A_1$ , hat man nach  $A_2 - A_{2\infty}$  zu entwickeln, wobei  $A_{2\infty}$  durch (6.18) gegeben ist. Man findet

$$\frac{A_2 - A_{2\infty}}{A_1 - A_{2\infty}} = \frac{(\gamma - 1 + 2A_1)^2}{\gamma(\gamma - 1 + A_1 + A_{2\infty})} e^{-(\gamma - 1 + 2A_1) \frac{H}{H^*}}. \quad (6.21)$$

Bei großem  $\gamma$  (großem  $\bar{v}$ ) ist zwar nicht mehr vollständige Trennung zu erreichen, aber der Grenzwert  $A_{2\infty}$  wird, wenn  $\gamma - 1 + 2A_1 > 1$ , schon nach einer kürzeren Strecke angenommen, als im Fall  $\gamma = 0$ .

Wir geben ein Zahlenbeispiel. Bei den Versuchen zur Chlorwasserstofftrennung von Clusius und Diekel<sup>1)</sup> wurden aus natürlichem Chlorwasserstoff (23% HCl<sup>37</sup>, 77% HCl<sup>35</sup>) mit einem 20 m hohen Rohr auf der leichten Seite täglich 28 bzw. 16 cm<sup>3</sup> Gas, enthaltend 2,5% bzw. 0,4% HCl<sup>37</sup> gewonnen. [Auf der schweren Seite wurden etwa 8 cm<sup>3</sup> entnommen, d. h. etwa um den Faktor  $A_1/1 - A_1$  weniger, im Einklang mit (6.19).] Mit  $d = 0,4$  cm ergibt sich daraus  $\bar{v} \approx 0,67$  bzw.  $0,38 \cdot 10^{-3}$  cm/sec. Aus der angegebenen Entmischung, mit  $D = 0,2$  cm<sup>2</sup>/sec und der Annahme  $d^* = d$  [den genauen Wert von  $d^*$  kennen wir nicht, Formel (4.31) ist im zylindrischen Falle nur großenordnungsmäßig anwendbar] folgt sodann rückwärts aus (6.20) übereinstimmend in beiden Fällen  $H^* \approx 3,5$  m. Dabei ist  $\gamma \approx 0,6$  bzw. 0,33, während  $\gamma_0 = 1 - A_1 = 0,77$  beträgt.

Schließlich diskutieren wir noch die Druckabhängigkeit von Energieverbrauch und Ergiebigkeit. Die Höhe des Trennrohrs werde bei Variation des Drucks stets gleichzeitig so geändert, daß die Entmischung jeweils dieselbe ist. Dies ist der Fall, wenn

$$\frac{H}{H^*} = \text{const.}$$

Der Wärmestrom in einer Säule von der Höhe  $H$ , der Breite 1 cm und der Länge  $d$  beträgt, wenn mit  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit bezeichnet wird,

$$W = \kappa \frac{\Delta T}{d} \cdot H \sim \frac{H^*}{d}.$$

<sup>1)</sup> Naturwiss. 27, 487, 1939. C.-D. II.

Wie man sich an Hand von (4. 32) sofort überzeugt, nimmt  $H^*/d$  und damit der Energieverbrauch seinen kleinsten Wert für  $d = d^*$  an bei vorgegebenem  $d^*$ . Gleichzeitig erkennt man, daß bei dieser günstigsten Wahl von  $d$  der Energieverbrauch unabhängig vom Druck ist.

Für die von uns eingeführte, höchste zulässige Entnahme erhält man, indem man mit (5. 5) in (6. 19) eingeht und  $H^*$  durch seinen Wert (4. 32) ersetzt,

$$\bar{v}_0 = \frac{\alpha}{1,11} (1 - A_1) \cdot D_0 \cdot \frac{\Delta T}{T_m} \cdot \left(\frac{d}{d^*}\right)^2 \cdot \frac{1}{p_0 d^*}. \quad (6.22)$$

Dabei soll  $d$  gleichzeitig mit  $p_0$  so variiert werden, daß stets  $d = d^*$  ist. Man hat daher nach (6. 22)

$$\bar{v}_0 \sim \frac{1}{p_0 d^*}. \quad (6.23)$$

$\bar{v}_0$  gibt das pro  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  gelieferte Volumen an. Durch einen zwischen beiden Platten ausgespannten Streifen der Breite 1 cm und der Länge  $d$  strömen daher pro  $\text{sec}$   $\bar{v}_0 d \text{ cm}^3$ . Für die darin enthaltene Anzahl  $N^{(0)} \cdot \bar{v}_0 d$  von leichten Teilchen gilt also wegen  $N^{(0)} = N (1 - A_2) = \frac{p_0 L}{R T} (1 - A_2)$ , wo  $L$  = Loschmidt-Zahl,

$$N^{(0)} \cdot \bar{v}_0 d = \frac{L (1 - A_2)}{R T} p_0 \cdot \bar{v}_0 d.$$

Nach (6. 23) ist demnach auch die gewonnene Menge unabhängig vom Druck.

Im Fall der zylindrischen Anordnung hat man, wie leicht in analoger Weise zu überlegen ist, minimalen Energieverbrauch, wenn man  $d = 0,89 d^*$  wählt; Energieverbrauch und gewonnene Menge sind proportional  $d^*$  [und hängen, vgl. (4. 31), dementsprechend vom Druck ab]. Das Verhältnis beider, d. h. die zur Gewinnung von 1 g Isotop benötigte (minimale) Energie ist aber wiederum unabhängig vom Druck.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Sommerfeld, danke ich herzlichst für wertvolle Hinweise bei der Durchsicht des Manuskripts. Ganz besonderen Dank schulde ich wiederum Herrn Prof. K. Clusius für viele, überaus anregende Diskussionen und fördernde Zusammenarbeit.

München, Institut für theoretische Physik.

(Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik  
der Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden).

## Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante des atomaren Wasserstoffs und der Protonen im Eisen.

Von A. Güntherschulze und Hans Betz.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1939.)

Der Temperaturkoeffizient  $D_a$  der Diffusion des atomaren Wasserstoffs folgt der Gleichung:

$$\log D_a = 0,0193 \vartheta - 5,66,$$

wenn  $\vartheta$  die absolute Temperatur ist. — Der Temperaturkoeffizient der Diffusion der Protonen ist in dem gesamten Meßbereich von 22 und  $-66^\circ\text{C}$ , in dem er gemessen werden konnte, so wenig von der Temperatur abhängig, daß keine von Null verschiedene Zahl angegeben werden kann. Bei  $-185^\circ\text{C}$  wird Eisen durch mittels einer Glimmentladung hineingeschossenen atomaren Wasserstoff für Protonen verstopft und dadurch völlig undurchlässig für Wasserstoff. Bei Erwärmen auf  $-110^\circ\text{C}$  kommt der hineingeschossene Wasserstoff wieder heraus.

In der ersten Veröffentlichung über die Diffusion des durch eine Glimmentladung in Eisen geschossenen Wasserstoffs hatten wir gezeigt, daß die Messung der Abklingkurve der Wasserstoffströmung nach dem Ausschalten der Glimmentladung das beste Mittel ist, die Diffusionskonstante zu bestimmen. Derartige Messungen hatten ergeben, daß zwei Teilchenarten durch den Wasserstoff strömen, eine schnellere mit der wenig temperaturabhängigen Diffusionskonstante von  $9\text{ cm}^2/\text{Tag}$  und eine langsamere, deren Diffusionskonstante bei  $3^\circ\text{C}$  0,76 war und mit der Temperatur schnell anstieg. Es wurde vermutet, daß die erste Teilchenart Protonen, die zweite Wasserstoffatome seien.

### *A. Die Diffusionskonstante des atomaren Wasserstoffs.*

Für eine genaue Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante war das Verfahren, den Wasserstoff mittels einer Glimmentladung in das Eisen zu befördern, in der bisher angewandten Form wenig geeignet, weil die Glimmentladung die Kathode stark aufheizte und es sehr schwierig schien, sie wirksam zu kühlen. Es wurde deshalb zur genauen Ermittlung der Diffusionskonstante die elektrolytische Einführung des Wasserstoffs gewählt. Hier fallen unerwünschte Temperaturerhöhungen vollkommen weg.

**I. Versuchsanordnung.** Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Auf die Platte  $D$  aus gewöhnlichem Walzeisen von 2,85 mm Dicke und 166 mm Durchmesser war mit 0,5 mm Abstand die Eisenplatte  $M$  vakuumdicht aufgeschweißt. Von dem Zwischenraum aus führte die Leitung  $m$  zum Meßraum, oben war auf die Platte der Eisenzyylinder  $C$  aufgeschweißt. In den Elektrolysierraum konnte gut passend ein Glaszyylinder  $Gl$  eingesetzt werden, so daß der Strom nur in  $D$  eintreten konnte. Ein perforiertes Pt-Blech diente als Anode. Das Ganze war von einem weiteren Gefäß umhüllt, das mit Wasser der gewünschten Temperatur gefüllt, als Temperaturbad diente. Die Meßanordnung wurde dadurch verbessert, daß ein Wasserstoffstrommesser benutzt wurde. Wird nämlich der aus dem Eisen in den Meßraum strömende Wasserstoff durch ein längeres enges Rohr abgepumpt, so ist der im Meßraum auftretende Druck ein Maß der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Der Druck kann aber bequem von einem empfindlichen Amperemeter abgelesen werden, das in einer Brücke liegt, dessen einer Zweig das Hitzdrahtmanometer ist. Dann läßt sich das Amperemeter unmittelbar in Wasserstoffstromstärke eichen. Durch Einbau mehrerer Abpumprohre verschiedener Länge und Dicke lassen sich verschiedene Meßbereiche gewinnen. Wir haben im folgenden zwischen  $i_{el}$ , der elektrolytischen Stromstärke, also einem elektrischen Strom, und  $i_w$ , der Stromstärke des diffundierenden Wasserstoffs, also der Strömungsgeschwindigkeit eines Gases, zu unterscheiden.

**II. Versuche.** Die Versuche wurden durch große Temperaturempfindlichkeit der Diffusionskonstante erschwert. Sie wächst pro  $1^{\circ}\text{C}$  Temperaturerhöhung um etwa 4 %. Zuerst wurde versucht, zur gegebenen Zeit Null den Elektrolysterstrom auszuschalten, den Elektrolyt schnell abzuheben, das Gefäß zu spülen und abzutrocknen. Dabei waren jedoch Temperaturschwankungen unvermeidlich, die die Abklingkurve störten.

Deshalb wurde später dazu übergegangen, die Wasserstoffzuführung im gegebenen Augenblick durch Umpolen der Elektrolyse und anodische Belastung des Eisenblechs mit einer schwachen Stromstärke zu unterbrechen.

Mit beiden Verfahren ergab sich nun übereinstimmend die Abklingkurve der Fig. 2. An ihr ist zunächst bemerkenswert, daß von der bei der

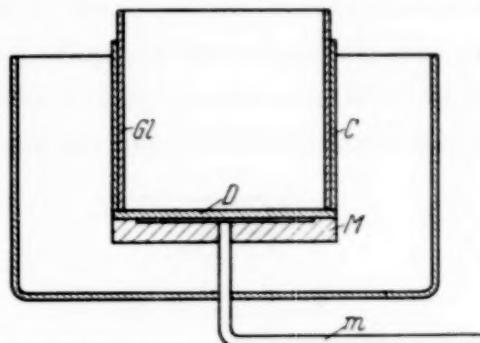


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Glimmentladung gefundenen schnelleren Diffusion hier nicht das geringste Anzeichen vorhanden ist.

Die Erklärung liegt nahe: Nur wenn das Proton als solches in das Eisen hineingeschossen wird, diffundiert es weiter. Bei der Elektrolyse aber werden die Protonen zu Wasserstoffatomen entladen, ehe sie ins Eisen eintreten, und diffundieren dann als Atome.

Wird weiter versucht, in die Kurve der Fig. 2 die theoretische Abklingkurve hineinzuzeichnen, so geht das nicht. Die Kurve klingt anfangs ganz richtig ab, später aber sehr viel zu langsam. Es zwingt sich die Erkenntnis

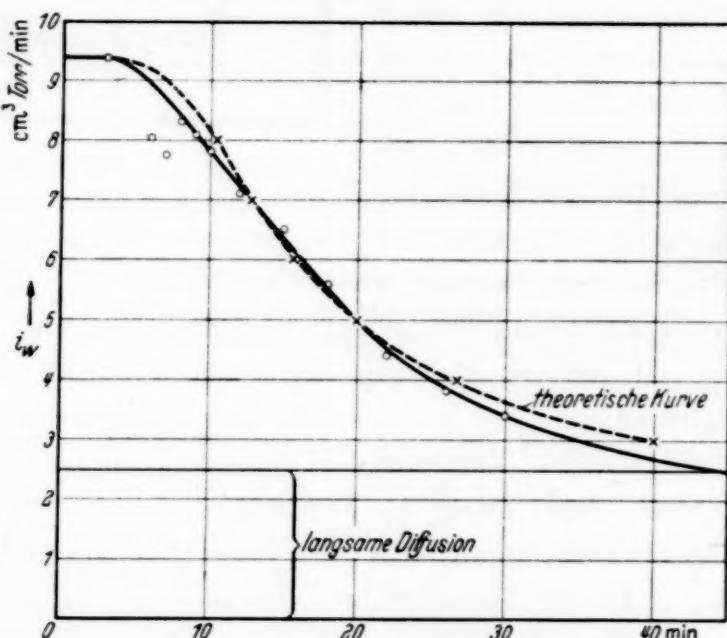


Fig. 2. Abklingkurve einer 2,85 mm starken Fe-Platte.  
Elektrolysterstromdichte: 0,7 mA,  $\vartheta = 19,7^\circ$  C.

auf, daß sich auch hier wieder über den schnelleren Diffusionsweg, hier die atomare Diffusion, ein noch langsamerer lagert.

Hierfür möchten wir folgende Deutung geben: Daß Eisen von zahllosen Lockerstellen durchsetzt ist, ist bekannt. Ebenso, daß sich in diesen Lockerstellen hineindiffundierender atomarer Wasserstoff in molekularen verwandelt und anreichert, wobei sehr hohe Drucke auftreten<sup>1)</sup>. Diese Drucke können aber nicht beliebig wachsen. Einmal muß bei Dauer-einschaltung Gleichgewicht zwischen in die Lockerstellen eintretendem und infolge des sehr hohen Druckes wieder austretendem Wasserstoff stattfinden, der sich dabei wieder in atomaren verwandelt. Wird jetzt ausgeschaltet, so daß die diffundierende Wasserstoffmenge abnimmt, so wird jenes Gleichgewicht gestört, die Lockerstellen liefern aus ihrem Vorrat

<sup>1)</sup> Peter Bardenheuer, Stahl u. Eisen **57**, 593, 1937.

Wasserstoff nach. Das ist der langsame Ausgleichsvorgang, der die Abklingkurve so sehr verlängert. Er soll einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

*III. Relative Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante.* Da wir nun über die Kurvenform dieses zweiten Ausgleichsvorgangs nichts Sichereres wissen, ist es schwierig und unsicher, ihn von der Abklingkurve abzuziehen, um die reine Abklingkurve der Diffusion des atomaren Wasserstoffs zu erhalten. Größere Fehler sind hier unvermeidlich. Wird dieses Verfahren nun noch angewandt, um die Diffusionskonstante

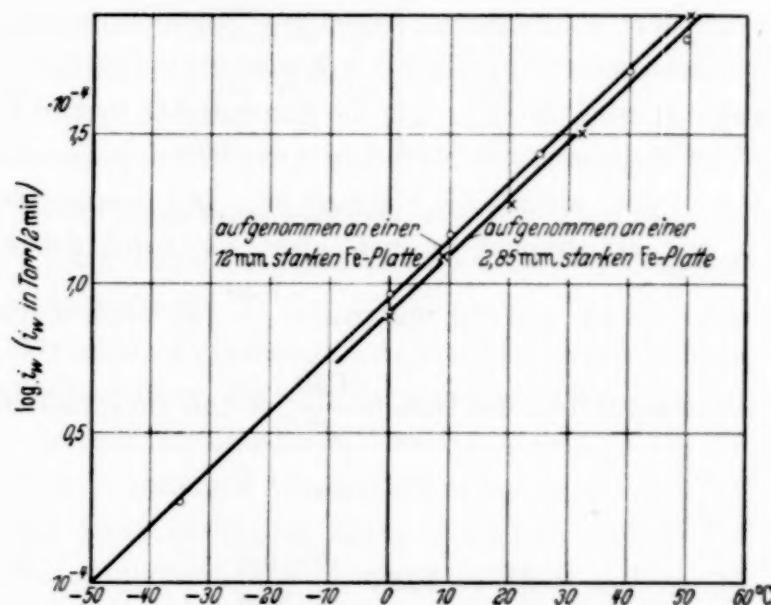


Fig. 3. Abhängigkeit der Diffusionskonstante  $D$  von der Temperatur.

in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln, so besteht die Gefahr, daß die Streuung der Werte die Gesetzmäßigkeit der Temperaturabhängigkeit verwischt. Deshalb sind wir anders vorgegangen.

Die Abklingkurve beginnt unmittelbar nach dem Ausschalten mit einem horizontalen Teil. Die Strömung dauert anfänglich noch genau so an, als ob noch eingeschaltet wäre. Dieser Teil dauert bei einer 12 mm dicken Eisenplatte und Zimmertemperatur etwa 16 bis 20 Minuten.

Während dieser Zeit ist also das Konzentrationsgefälle des Wasserstoffs an der Meßraumseite des Eisens noch konstant. Der Wasserstoff hat dort noch nicht gemerkt, daß an der Entladungsseite die Nachlieferung ausbleibt. Wird während dieser Zeit die Temperatur geändert, so ändert sich die Wasserstoffstromstärke genau proportional der Änderung der Diffusionskonstante. Man erhält also auf diese Weise die Abhängigkeit der Diffusions-

konstante von der Temperatur relativ. Fig. 3 enthält die auf diese Weise mittels einer 12 mm dicken Eisenplatte erhaltenen Werte  $i_w$  über  $\vartheta$ . Wird  $\log i_w$  gebildet, so liegen die Punkte sehr gut auf einer Geraden.  $D$  ist also eine  $e$ -Funktion der Temperatur.

*IV. Messung der absoluten Diffusionskonstante bei verschiedenen Temperaturen.* Zur Ergänzung der Ergebnisse des Teiles III wurden weiterhin Abklingkurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Wird die Zeit, innerhalb deren die Stromstärke auf den halben Wert fällt, die Halbzeit  $h$  genannt, so gibt nach der theoretischen Abklingkurve das Produkt aus der Anfangstromstärke  $i_w$  und der Halbzeit, multipliziert mit 1,233, die gesamte an der Abklingkurve beteiligte Wasserstoffmenge. Daraus berechnet sich dann folgendermaßen das Konzentrationsgefälle und daraus die Diffusionskonstante. Ist  $j = i_w/q$  die Stromdichte in  $\text{cm}^3 \text{Torr}/\text{cm}^2$ , so erscheint auf der Meßraumseite nach dem Ausschalten insgesamt eine Gasmenge von  $j \cdot h \cdot 1,233$ , wenn  $h$  die Halbzeit ist. Das gesamte Gasvolumen, das im Eisen war, ist dreimal so groß, also  $j \cdot h \cdot 3,70$ , also der mittlere Druck im Eisen  $\frac{3,70}{d} j h$  und der maximale  $\frac{7,40}{d} j h$ , wenn  $d$  die Dicke der Eisenplatte ist. Daraus folgt das Gefälle  $\frac{7,40}{d^2} j h$  und die Diffusionskonstante

$$D = \frac{d^2}{7,40} \frac{1}{h} \frac{\text{cm}^2}{\text{Min}}$$

$$D = 194,7 \cdot \frac{d^2}{h} \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

Der langsame Ausgleichsvorgang wurde nicht berücksichtigt. Die Diffusionskonstanten sind infolgedessen alle zu groß, aber vermutlich um annähernd den gleichen Betrag. Logarithmiert sind sie als Kurve in Fig. 3 eingetragen. Sie ergeben also die gleiche Steigung, wie die genauen Werte und bestätigen diese damit.

*V. Absolute Bestimmung.* Eine sehr genaue absolute Bestimmung der Diffusionskonstante des atomaren Wasserstoffs ist im vorliegenden Falle deshalb zwecklos, weil das benutzte Eisen nicht genau definiert ist und weil die Beziehung zwischen Diffusionskonstante und Eisenstruktur einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben muß. Es wurde deshalb die bei  $20^\circ \text{C}$  gewonnene Abklingkurve zugrunde gelegt. Fig. 2 enthält das Verfahren. Es wurde angenommen, daß die langsame Ausgleichsströmung mit  $2,5 \text{ cm}^3 \text{Torr}/\text{Min}$ . einsetzt. Dann sind 2,5 als Nulllinie für den schnelleren Diffusionsvorgang des atomaren Wasserstoffs anzusehen. Die theoretische Abklingkurve schmiegt sich dann gut der gemessenen

an und führt zu der Diffusionskonstante  $1,0 \text{ cm}^2/\text{Tag}$  bei  $20^\circ \text{C}$ . Daraus folgt für die vorliegende Eisensorte die Gleichung

$$\log D_a = 0,0193 \vartheta - 5,66,$$

wenn  $\vartheta$  die absolute Temperatur ist.

$$D_a \text{ in } \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

Daraus berechnen sich folgende Werte für  $D_a$ :

Tabelle 1.

$t$	$D_a$	$t$	$D_a$
$-50^\circ \text{C}$	$0,044 \text{ cm}^2/\text{Tag}$	$100^\circ \text{C}$	$34,7 \text{ cm}^2/\text{Tag}$
0	$0,404$ "	200	$2950$ "
50	$3,71$ "	300	$240\,000$ "

Diese wahre Diffusionskonstante hat mit dem, was Smithells und Ransley<sup>1)</sup> oder Borelius und Lindholm<sup>2)</sup> u. a. Diffusionskonstante nennen, nichts zu tun.

Diese Forscher untersuchen, wieviel Wasserstoff durch eine Eisenplatte hindurchwandert, die sich bei gegebener Temperatur in Berührung mit Wasserstoffgas verschiedenen Druckes befindet. Die in diesem Falle durch das Eisen wandernde Wasserstoffmenge ist nicht von der Diffusionskonstante des Wasserstoffs im Eisen, sondern lediglich davon abhängig, wie viele Wasserstoffmoleküle in der Zeiteinheit auf die Eisenoberfläche mit solcher kinetischen Energie auftreffen, daß sie sich in je zwei Wasserstoffatome zu spalten vermögen, die dann durch das Eisen hindurchwandern können.

### B. Diffusionskonstante der Protonen.

*1. Schwierigkeiten und Versuchsanordnung.* Hier treten sehr unangenehme Schwierigkeiten auf. In der ersten Veröffentlichung war angegeben, daß die Temperaturabhängigkeit der Protonendiffusionskonstante, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls sehr gering ist. Der absolute Wert bei Zimmertemperatur war zu etwa 9 ermittelt. Nach Tabelle 1 wird aber die atomare Diffusionskonstante schon bei etwa  $70^\circ \text{C}$  ebenfalls gleich 9. Will man also beide getrennt bestimmen, so muß man wesentlich unter dieser Temperatur bleiben. Also folgt ein Temperaturbereich von etwa 30 bis  $-185^\circ \text{C}$ . Nun zeigten Vorversuche, daß die Protonendiffusions-

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 172, 1935. — <sup>2)</sup> Ann. d. Phys. (4) **82**, 201, 1927.

stromstärke mit der Temperatur stark abnimmt. Daraus folgt das Dilemma: Wird die Eisenplatte sehr dünn gewählt, so ist die Wasserstoffstromstärke ausreichend, die Abklingzeit aber viel kürzer als die Einstelldauer der Meßanordnung. Denn der Wasserstoff muß von der Eisenplatte zum Hitzdrahtmanometer hinströmen, und das Manometer muß dann mit der Temperatur folgen. Daraus ergeben sich unvermeidliche Verzögerungszeiten von etwa 5 Sekunden bis zur hinreichenden Einstellung. Wird dagegen

die Eisenplatte so dick gewählt, daß diese Störung gering wird, so wird bei den tiefen Temperaturen die Wasserstoffstromstärke so klein, daß die Messung nicht mehr gelingt.

Es wurde deshalb als Kompromiß eine Eisenplatte aus Eisen von 1,0 mm Dicke gewählt. Eine zweite Schwierigkeit bot der Aufbau der Apparatur. Sie ist in Fig. 4 wiedergegeben. In den Raum  $R$  konnte das Kältegemisch, also entweder flüssige Luft oder feste Kohlensäure + Äther oder Eis gefüllt werden.

Die Diffusionsplatte war ringsum am Rand mit dem oberen Teil vakuumdicht verlötet. Dabei ist es unvermeidlich, die Platte mindestens teilweise auf über  $200^{\circ}\text{C}$  zu erwärmen.

Infolgedessen erhält sie sowohl auf der Entladungs- wie auf der Meßraumseite eine Oxydschicht. Während diese auf der Entladungsseite leicht mechanisch oder durch die Entladung selbst entfernt werden kann, ist sie auf der Meßraumseite nicht mehr zugänglich. Sie führt dort zu Erscheinungen, die zur Verzweiflung bringen können, solange die Ursache nicht erkannt ist. Wie angegeben, hatten wir an das Meßvolumen einen Literballon als Ballastvolumen zur Vergrößerung des Gesamtvolumens mit angeschlossen. In diesem Ballon befand sich  $\text{P}_2\text{O}_5$ , um jeglichen von den Gefäßwänden des Meßraums kommenden Wasserdampf zu binden.

Wird nun das Eisenblech mit einer Glimmentladung belastet, um die Wasserstoffdiffusion zu messen, so reduziert der Wasserstoff nach seiner Wanderung durch das Eisen dessen Oxydschicht unter Bildung von Wasserdampf, und zwar nahezu quantitativ. Wird also mit offenem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gefäß gearbeitet, so tritt so gut wie überhaupt kein Druck auf, weil der Wasserdampf sofort gebunden wird. Wird nun das  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gefäß geschlossen, um die geringe Druckzunahme durch Verkleinerung des Volumens zu vergrößern, so ist plötzlich eine überraschend große Druckzunahme vorhanden,

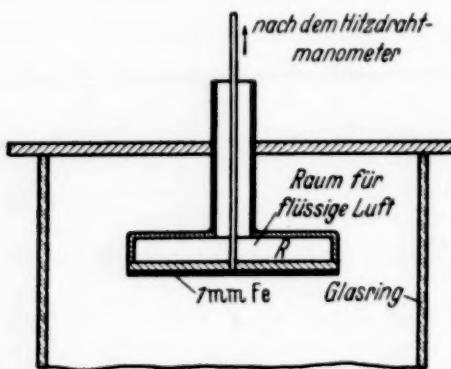


Fig. 4. Versuchsanordnung.

weil jetzt der Wasserdampf nicht mehr absorbiert wird. Wird jetzt die mit dem Hitzdrahtmanometer gemessene Druckzunahme mit dem Mac Leod kontrolliert, so stimmen beide durchaus nicht überein, weil der in der Kapillare des Mac Leod komprimierte Wasserdampf nicht über 20 mm Partialdruck kommen kann.

Wird nach der Strömungsmethode gearbeitet, so tritt wieder ein viel zu kleiner Wert auf, wenn das  $P_2O_5$ -Gefäß offen, dagegen ein viel zu großer, wenn es geschlossen ist. Denn da die Strömungsgeschwindigkeit der Wurzel aus den Massen umgekehrt proportional ist, ist sie bei Wasserdampf nur  $\frac{1}{3}$  von der des Wasserstoffs, der Druck im Meßraum also dreimal so groß.

Wird nach dem Ausschalten die Abklingkurve aufgenommen, so nimmt die Stromstärke erstaunlich langsam ab und es kommen scheinbar Wasserstoffmengen von anderer Größenordnung aus dem Eisen heraus als sonst. Die Ursache dafür liegt darin, daß der gebildete Wasserdampf von der Oxydschicht zunächst ziemlich fest gebunden wird und dann ganz langsam über Stunden, ja selbst Tage hin entweicht.

Wird der Wasserstoff praktisch quantitativ in Wasserdampf verwandelt, wie es bei vollständiger Oxydschicht und höheren Temperaturen über  $50^{\circ}C$  der Fall ist, so sind die Erscheinungen so grob, daß die Ursache ohne Mühe bald erkannt wird. Aber schlimm ist es, wenn nur wenig Oxyd vorhanden und die Temperatur niedrig ist, so daß nur einige Prozente Wasserdampf auftreten. Dann hört der Ärger über die scheinbare Diskrepanz der Versuchsergebnisse nicht auf. Bei tiefen Temperaturen wird der Wasserdampf festgefroren. Wird dann zum Schluß auf Zimmertemperatur erwärmt, so erscheint die gesamte aufgespeicherte Menge und erweckt den Anschein einer ungeheuerlichen Menge gebundenen Wasserstoffs.

Um diesen Fehler zu beseitigen, mußte die Anordnung tagelang eingeschaltet werden, bis das gesamte im Meßraum befindliche Oxyd reduziert war.

2. *Ergebnisse.* Auf diese Weise wurden die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Halbzeiten der Abklingkurven gemessen, in denen jedoch noch die Trägheit der Meßanordnung mit etwa 5 Sekunden steckt. Sie herauszukorrigieren hat keinen Zweck, da doch die Änderung der Halbzeit mit der Temperatur nicht groß genug ist, um sichere Zahlenwerte des Temperaturkoeffizienten angeben zu können.

Tabelle 2.

Temperatur	Halbzeit	Temperatur	Halbzeit
22° C 15	32 sec 31 „	— 18° C — 66	36 sec 39 „

Die Tabelle zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Protonendiffusion eine völlig andere ist als die der atomaren. Der Temperaturkoeffizient ist nahezu Null.

Sehr interessante Erscheinungen spielen sich bei der Temperatur der flüssigen Luft ab. Bei ihr gelang es nur einmal, mit einem 0,128 mm dicken

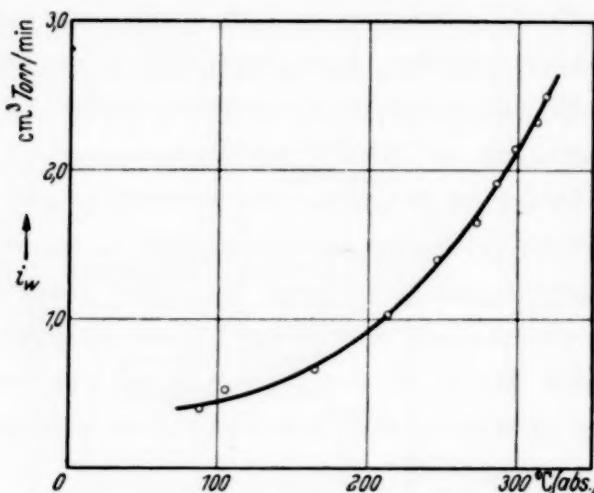


Fig. 5. Wasserstoffstromstärke in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur (0,128 mm Fe; Glimmentladungsstromdichte 0,5 mA, Kathodenfall 1000 Volt).

Blech eine Abklingkurve zu erhalten, die umgerechnet in die vorstehende Tabelle paßt. Beim Blech von 1 mm Dicke trat stets völlige Undurchlässigkeit auf, ehe für Aufnahme der Abklingkurve genügend Zeit verstrichen war.

Der Grund liegt vermutlich darin, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des neben den Protonen in die Platte hineingeschossenen atomaren Wasserstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft so außerordent-

lich gering ist, daß er festliegt und die Platte verstopft<sup>1)</sup>. Daß diese Deutung richtig ist, ergibt folgender Versuch: Die Eisenplatte wurde bei der Temperatur der flüssigen Luft 10 Minuten lang mit 75 mA bei 1200 Volt belastet, wobei, wie erwähnt, überhaupt kein Wasserstoff hindurchging. Dann wurden sowohl Meßraum wie Entladungsraum hochgradig evakuiert. Darauf ließen wir die Temperatur der Eisenplatte langsam ansteigen. Dann zeigte sich, daß bei  $-110^{\circ}\text{C}$  der Wasserstoff anfing, aus dem Eisen herauszukommen. Es erschien aber jetzt durchaus nicht wie sonst bei gewöhnlichen Diffusionsversuchen  $\frac{2}{3}$  im Entladungsraum und  $\frac{1}{3}$  im Meßraum, sondern praktisch der gesamte Wasserstoff im Entladungsraum und praktisch nichts im Meßraum, ein deutliches Zeichen, daß der gesamte Wasserstoff unmittelbar in der Oberfläche der Kathodenseite aufgespeichert worden war.

Daß die Wasserstoffstromstärke mit der Temperatur stark abnimmt, wurde bereits erwähnt. Fig. 5 zeigt für eine 0,128 mm dicke Stahlplatte den Zusammenhang zwischen Wasserstoffstromstärke und absoluter Temperatur. Die Kurve ähnelt einer quadratischen.

<sup>1)</sup> S. auch A. Güntherschulze u. Alfred Winter, ZS. f. Phys. 112, 648, 1939.

Die beobachtete Erscheinung, daß eine Eisenplatte durch atomaren Wasserstoff für Protonen vollständig verstopft werden kann, wenn die Temperatur so niedrig ist, daß der atomare Wasserstoff festliegt, erklärt vielleicht die auf den ersten Blick so erstaunliche Tatsache, daß kein einziges aller bisher untersuchten Metalle, außer Eisen, Protonendiffusion zeigt. Denn es ist aus der Literatur bekannt, daß die Diffusion des atomaren Wasserstoffs im Vergleich zu den übrigen Metallen bei Eisen extrem groß ist. Das dürfte dann bedeuten, daß sich die übrigen Metalle bei Zimmertemperatur hinsichtlich der atomaren Wasserstoffdiffusion noch im gleichen Zustand befinden, wie Eisen bei  $-120^{\circ}\text{C}$ , und daß infolgedessen der atomare Wasserstoff die Metalle für Protonen verstopft, so daß keine Protonendiffusion beobachtet werden kann.

---

## Bemerkung zur klassischen Beugungstheorie.

Von **Th. Sexl** und **P. Urban** in Wien.

(Eingegangen am 6. Juli 1939.)

Die physikalische Diskussion der strengen Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen an einem dielektrischen Zylinder wird durch Aufstellung der Resonanzbedingungen für die erzwungenen Schwingungen weiterzuführen versucht und anschließend daran einige numerische experimentelle Ergebnisse durchgesprochen.

Die wohlbekannte, von Sexl (teilweise gemeinsam mit Guth)<sup>1)</sup> entwickelte Theorie der Streuung und Absorption geladener Teilchen an Atomkernen, steht bekanntlich in enger Analogie zur Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen. Der Atomkern wird innerhalb dieser Theorie ebenso wie der beugende Körper in der elektromagnetischen Theorie physikalisch durch einen Brechungsindex nebst einem Absorptionskoeffizienten charakterisiert und es ergibt sich folgendes Übersetzungsschema:

$$\begin{aligned} \text{Lichtwelle} &\rightarrow \text{Materiewelle}, \\ \text{Beugender Körper} &\rightarrow \text{Atomkern}, \\ \text{Brechungsindex } n &\rightarrow n = \sqrt{\frac{8\pi^2 m (E - V)}{h^2}}, \end{aligned}$$

Leitfähigkeit  $\sigma$ , d. h. Absorption  $\rightarrow$  Absorptionskoeffizient  $\eta$ .

Wie nun einerseits für die Entwicklung der kernphysikalischen Theorie die elektromagnetische Theorie Vorbild und Führer sein konnte, kann umgekehrt auch die einmal entwickelte Theorie der Kernbeugung befruchtend auf die elektromagnetische Theorie zurückwirken. Dies zeigt folgender Gedankengang: Die Erscheinungsgruppe der Kernbeugung war systematisch in drei Schritten durchzuführen. Der Reihe nach waren zu behandeln: 1. die *freien* ungedämpften und gedämpften Eigenschwingungen des Atomkerns, wobei die gedämpften Eigenschwingungen physikalisch die Deutung des radioaktiven Zerfalls beinhalten; 2. die *erzwungenen* ungedämpften Schwingungen, die wieder zur theoretischen Deutung der anomalen Streuung dienen und 3. die erzwungenen gedämpften Schwingungen, die schließlich die Tatsachen der Atomverwandlung (Atom-

<sup>1)</sup> E. Guth u. Th. Sexl, ZS. f. Phys. **66**, 557, 1930; Phys. ZS. **32**, 655, 941, 1931; Th. Sexl, ebenda **35**, 119, 1934; ZS. f. Phys. **81**, 163, 1933; **87**, 105, 1933; **99**, 751, 1936.

zertrümmerung) wiedergeben. Für alle drei Gruppen liefert die mathematische Durchrechnung die Eigenwertgleichungen bzw. die Gleichungen für die Resonanzniveaus, aus denen Eigenfrequenzen, Dämpfungskonstanten, Resonanzenergien usw. berechnet werden können. Fragt und sucht man nach den entsprechenden Gleichungen und Daten in der elektromagnetischen Theorie, so zeigt sich, daß dort die physikalische Diskussion der mathematischen Gleichungen noch nicht im vollen Umfange durchgeführt worden ist.

Dieses Versäumnis soll nun im nachfolgenden an dem von Schaefer und seinen Schülern<sup>1)</sup> theoretisch und experimentell ausführlich untersuchten Fall der Beugung elektromagnetischer Wellen an einem dielektrischen Zylinder ( $\sigma = 0$ ;  $n = \sqrt{\epsilon}$ ) nachgeholt werden. (Es ist klar, daß ähnliche Betrachtungen auch bei der Beugung an einer Kugel usw. durchzuführen sind). Da keine Absorption der Wellen stattfindet, gibt es auch keine erzwungenen gedämpften Schwingungen (Fall 3 fällt somit weg). Folgendes mathematisches Problem war zu lösen: Die Achse eines unendlich langen Zylinders vom Radius  $q$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  falle mit der  $z$ -Achse zusammen; entgegengesetzt der positiven  $x$ -Achse falle auf den Zylinder eine ebene Welle ein. Gefragt wird nach dem resultierenden Felde, d. h. nach der beugenden Wirkung, die der Zylinder auf die ursprüngliche Welle ausübt. Von den zwei möglichen Fällen soll nur der Fall behandelt werden, daß der elektrische Vektor  $\mathfrak{E}$  parallel zur Zylinderachse schwingt. Aus den Maxwellschen Gleichungen ergibt sich als zu lösende Differentialgleichung

$$\frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial \psi^2},$$

( $r, \psi$  Polarkoordinaten in der  $x, y$ -Ebene). Der Ansatz

$$\mathfrak{E} = e^{i2\pi v t} R(r) \Psi(\psi)$$

liefert in bekannter Weise unter Berücksichtigung der Eindeutigkeitsforderung die allgemeine Lösung:

$$\mathfrak{E} = e^{i2\pi v t} \sum_{m=0}^{\infty} [a_m J_m(kr) + b_m H_m^{(2)}(kr)] \cos m \psi^2.$$

<sup>1)</sup> Cl. Schaefer u. F. Grossmann, Ann. d. Phys. (4) **31**, 455, 1910; Cl. Schaefer u. J. Merzkirch, ZS. f. Phys. **13**, 166, 1923; Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik **3**, 635—654. Leipzig u. Berlin, W. de Gruyter, 1932. — <sup>2)</sup> Die in den ursprünglichen Schaeferschen Arbeiten verwendeten Zylinderfunktionen sind auf die normal verwendeten und auch hier benutzten

Gemäß den Randbedingungen im Unendlichen (einfallende ebene und gestreute Zylinderwelle) hat man als Lösung für das Äußere des Zylinders anzusetzen:

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_1 &= e^{i2\pi v t} \sum_{m=0}^{\infty} (2i^m) J_m(k_1 r) \cos m \psi + e^{i2\pi v t} \sum_{m=0}^{\infty} b_m^{(b)} H_m^{(2)}(k_1 r) \cos m \psi \\ &\equiv e^{i2\pi v \left(t + \frac{r}{c} \cos \psi\right)} + e^{i2\pi v t} \sum_{m=0}^{\infty} b_m^{(b)} H_m^{(2)}(k_1 r) \cos m \psi,\end{aligned}$$

wobei die bekannte Entwicklung von  $e^{ikx}$  nach Besselschen Funktionen benutzt ist und  $(2i^m)$  bedeuten soll, daß für  $m=0$  die 2 zu streichen ist;  $k_1 = 2\pi/\lambda$ .

Im Innern des Zylinders hingegen ist auf Grund des Endlichbleibens der Feldstärke für  $r=0$  anzusetzen  $\left(k_2 = \frac{2\pi}{\lambda} V_{\varepsilon}\right)$

$$\mathfrak{E}_2 = e^{i2\pi v t} \sum_{m=0}^{\infty} a'_m J_m(k_2 r) \cos m \psi.$$

Die Grenzbedingungen der Maxwellschen Theorie (Stetigkeit der Tangentialkomponenten der Feldstärke) ergeben nun im vorliegenden Falle die Übergangsbedingungen an der Zylinderoberfläche

$$\begin{aligned}(\mathfrak{E}_z)_1 &= (\mathfrak{E}_z)_2 \\ \left(\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial r}\right)_1 &= \left(\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial r}\right)_2 \Big|_{r=\varrho}\end{aligned}$$

Eingesetzt ergibt dies die Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned}(2i^m) J_m(k_1 \varrho) + b_m^{(b)} H_m^{(2)}(k_1 \varrho) &= a'_m J_m(k_2 \varrho), \\ (2i^m) k_1 J'_m(k_1 \varrho) + b_m^{(b)} k_1 H_m^{(2)'}(k_1 \varrho) &= a'_m k_2 J'_m(k_2 \varrho)\end{aligned}$$

und daraus

$$b_m^{(b)} = (2i^m) \frac{J_m(k_1 \varrho) J'_m(k_2 \varrho) - \frac{k_1}{k_2} J'_m(k_1 \varrho) J_m(k_2 \varrho)}{\frac{k_1}{k_2} H_m^{(2)'}(k_1 \varrho) J_m(k_2 \varrho) - H_m^{(2)}(k_1 \varrho) J'_m(k_2 \varrho)}.$$

Zylinderfunktionen, nämlich  $J_m$  (Besselsche Funktion),  $N_m$  (Neumannsche Funktion),  $H_m^{(2)}$  (Hankelsche Funktion zweiter Art) =  $J_m - iN_m$  durch folgende Relationen zurückzuführen:

$$\begin{aligned}K_m &= -\frac{\pi}{2} N_m; \quad Q_m = -\frac{i\pi}{2} (J_m - iN_m) = -\frac{i\pi}{2} H_m^{(2)}; \\ Y_m &= J_m \ln \frac{2}{\gamma} + \frac{\pi}{2} N_m; \quad \ln \varrho = 0,5772\dots = \text{Euler-Mascheroniische Konstante}.\end{aligned}$$

Da für kleine Argumente  $k_1 \varrho$  und  $k_2 \varrho$  die Koeffizienten  $b_m^{(b)}$  mit wachsendem  $m$  rasch abnehmen, reichen also, je kleiner  $\varrho$  im Verhältnis zu  $\lambda$  ist, desto weniger  $b_m^{(b)}$  zur Felddarstellung aus. Die  $b_m^{(b)}$  sind im allgemeinen komplex, so daß man setzen kann:  $b_m^{(b)} = \alpha_m + i\beta_m$ .  $\mathfrak{E}_1$  kann man dann schreiben:

$$\mathfrak{E}_1 = e^{i2\pi\left(t + \frac{x}{c}\right)} + e^{i2\pi\left(t + (\alpha_0 + i\beta_0)H_0^{(2)}(k_1 r) + \dots + (\alpha_m + i\beta_m)H_m^{(2)}(k_1 r) \cos m\psi + \dots\right)}.$$

Bleibt man in hinreichender Entfernung vom Zylinder, so daß  $k_1 r$  genügend groß ist, so können für die  $H_m^{(2)}$  die asymptotischen Formeln von Hankel verwendet werden. Im numerischen Beispiel von Schaefer und Merzkirch ist  $\lambda = 22$  cm;  $r = 10$  cm; daher  $k_1 = 2\pi/\lambda = 0,2856$  und  $k_1 r = 2,856 < 5$ ; folglich ist zu vermuten, daß die Verwendung asymptotischer Formeln feine Unterschiede nicht mehr herausbringen wird. Erst bei  $r > 17,5$  würde sich eine wirklich brauchbare Genauigkeit ergeben, da bekanntlich die asymptotischen Formeln erst für Argumente  $> 5$  genügend genau sind.

Experimentell kann selbstverständlich nur der Mittelwert  $\overline{\mathfrak{E}_1^2}$  gemessen werden. Beschränkt man sich gleich auf Punkte „hinter“ dem Zylinder, für welche  $\psi = \pi$  gilt, so findet man schließlich

$$\overline{\mathfrak{E}_1^2} = 1 + \frac{\lambda}{\pi^2 r} (A_\pi^2 + B_\pi^2) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2\lambda}{r}} (A_\pi + B_\pi),$$

wobei  $A_{\psi=\pi}$  und  $B_{\psi=\pi}$  in Reihenform durch die  $\alpha, \beta$  und  $\cos m\psi$  ausgedrückt werden können.

Die graphische Darstellung von  $\overline{\mathfrak{E}_1^2}$  als Funktion von  $\varrho/\lambda$  zeigt nun die bekannten Beugungsmaxima und Minima, deren Zusammenhang mit den gedämpften Eigenschwingungen des Zylinders schon bei Schaefer bewiesen wird. Diese gedämpften Eigenschwingungen sind definiert als Wurzeln der transzendenten Gleichung

$$\frac{k_1}{k_2} H_m^{(2)'}(k_1 \varrho) J_m(k_2 \varrho) - H_m^{(2)}(k_1 \varrho) J_m'(k_2 \varrho) = 0. \quad (1)$$

$k_1 \varrho$  und  $k_2 \varrho$  sind selbstverständlich in dieser Gleichung nicht reell, was der mathematische Ausdruck für die physikalische Tatsache ist, daß die Eigenschwingungen gedämpft sind (Ausstrahlung!). Vergleicht man nun den Nenner von  $b_m^{(b)}$  mit der Gleichung (1), so zeigt sich, daß beide formal identisch sind. Aber die Argumente der Zylinderfunktionen im Nenner von  $b_m^{(b)}$  sind reell, während sie in Gleichung (1) komplex sind. Dieser Unterschied ist physikalisch dadurch bedingt, daß es sich bei der Beugung um die Erregung von ungedämpften erzwungenen Schwingungen durch die

von außen einfallende Welle handelt. Substituiert man nun im Nenner von  $b_m^{(b)}$  für die Hankelschen Funktionen  $H_m^{(2)} = J_m - iN_m$  und trennt dann Reelles und Imaginäres, so spaltet sich der Nenner auf in

$$\left\{ \frac{k_1}{k_2} J'_m(k_1 \varrho) J_m(k_2 \varrho) - J_m(k_1 \varrho) J'_m(k_2 \varrho) \right\} \\ - i \left\{ \frac{k_1}{k_2} N'_m(k_1 \varrho) J_m(k_2 \varrho) - N_m(k_1 \varrho) J'_m(k_2 \varrho) \right\}$$

und die Nullsetzung des imaginären Teiles ergibt die Resonanzbedingung

$$\frac{k_1}{k_2} N'_m(k_1 \varrho) J_m(k_2 \varrho) - N_m(k_1 \varrho) J'_m(k_2 \varrho) = 0. \quad (2)$$

In diesem Resonanzfall wird  $b_m^{(b)} = - (2i\varrho)$ , was übrigens auch direkt aus den obigen Übergangsgleichungen abzulesen ist und physikalisch die Auslöschung der einfallenden Partialwelle bedeutet.

Die ersten Lösungen von (1) sind von Schaefer in einigen numerischen Beispielen angegeben worden. Wir suchten nun in denselben Fällen die Lösungen von (2) zu bestimmen. Dabei ergab sich, daß die Lösungen von (2) mit den Realteilen der Lösungen von (1) innerhalb der Rechengenauigkeit übereinstimmten. Z. B. findet man bei Schaefer-Merzkirch angegeben:  $\lambda = 22$  cm;  $\varepsilon = 81$  (Wasserzyylinder);  $k_2/k_1 = \sqrt{\varepsilon} = 9$ ;  $m = 0$ :

$$\frac{\varrho_0'}{\lambda} = 0,015\,26, \quad z_0' = 0,108\,4, \\ \frac{\varrho_0''}{\lambda} = 0,072\,98, \quad z_0'' = 0,009\,614.$$

Die zugehörigen Wurzeln  $x = k_1 \varrho = 2\pi \frac{\varrho}{\lambda} + i\varrho z$ ;  $k_2 \varrho = x \sqrt{\varepsilon}$  sind also

$$x_0' = 0,095\,833 + i\,0,036\,392, \\ x_0'' = 0,458\,55 + i\,0,015\,436.$$

Die Realteile der Lösungen von (1) befriedigen die Gleichung (2) bis auf einen Fehler von der Größenordnung  $10^{-2}$ .

Analog ergeben die Daten von Schaefer-Grossmann: ( $\lambda = 24$  cm)

$$m = 0 \quad \Re(x_0') = 0,0955, \\ \Re(x_0'') = 0,465, \\ m = 1 \quad \Re(x_1') = 0,263.$$

Wieder ist Gleichung (1) und (2) bis auf Fehler von der Größenordnung  $10^{-3}$  befriedigt.

Wir finden also, daß im Bereich kleiner Argumente der Zylinderfunktionen, in dem die ersten Glieder der Reihenentwicklungen ausreichen, die Realteile der komplexen Wurzeln von (1) innerhalb der Rechengenauigkeit auch Wurzeln von (2) sind. Während also prinzipiell bei Vorhandensein einer Dämpfung die Realteile der Wurzeln von (1), die den Schwingungszahlen der gedämpften Eigenschwingungen proportional sind, und die Wurzeln von (2), die den Schwingungszahlen der ungedämpften erzwungenen Schwingungen proportional sind, niemals zusammenfallen können, sind sie hier infolge der durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Wasserzylinders bewirkten geringen Dämpfung numerisch nicht zu trennen. Die analoge Erscheinung zeigte sich auch bei dem entsprechenden Kernproblem, wo auch, allerdings im Bereich asymptotischer Entwicklungen, virtuelle und Resonanzniveaus infolge der geringen Dämpfung zusammenfallen<sup>1)</sup>.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

---

<sup>1)</sup> Th. Sexl, Phys. ZS. **35**, 119, 1934.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

## Über Sekundärelektronenemission und Aufladungserscheinungen an Isolatoren.

Von **H. Hintenberger**, Berlin-Siemensstadt.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1939.)

Es wird die zeitliche Aufladung elektronenbeschossener Isolatoren untersucht. Dabei ergibt sich, daß unter der beschossenen Oberfläche eine negative Raumladungsschicht entsteht, während sich die Oberfläche selbst, je nach der Geschwindigkeit der Elektronen, positiv oder negativ aufladen kann. Die Ausbeute an Sekundärelektronen ist abhängig vom Aufladungszustand des Isolators. Es wird ein Bild für das Zusammenwirken der Ladungsschichten mit den Vorgängen bei der Sekundärelektronenemission entworfen.

I. Untersuchungen über Sekundärelektronenemission an Isolatoren werden im allgemeinen an sehr dünnen Isolatorschichten ausgeführt. Dadurch können Störungen durch die experimentell schwer beherrschbaren Aufladungerscheinungen weitgehend vermieden werden. Es müssen aber gerade diese Aufladungerscheinungen im Mechanismus der Sekundärelektronenemission von Isolatoren eine sehr wesentliche Rolle spielen. Denn, während bei Metallen Sekundärelektronen, die im Innern ausgelöst werden, nur durch Diffusion zur Oberfläche gelangen können, werden sich durch Aufladungen im Isolator Felder ausbilden, welche die Bewegung der inneren Sekundärelektronen beherrschen. In der vorliegenden Arbeit soll daher die Wechselwirkung zwischen Aufladungerscheinungen und Sekundärelektronenemission an Isolatoren untersucht werden.

Beobachtet wurde der zeitliche Aufladevorgang von Isolatoren während des Beschießens mit Elektronen verschiedener Geschwindigkeit. Dabei wurde die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung benutzt. Ein Scheibchen des zu untersuchenden Isolators I wird auf der einen Seite mit senkrecht auffallenden Elektronen beschossen, die andere Seite trägt einen leitenden Belag *E* (aufgedampftes Silber oder Hydrokollag), der mit einem Elektrometer verbunden ist. Ist die Dicke des Scheibchens klein gegen seinen Durchmesser und den Abstand des Absaugnetzes *N* vom Isolator, so zeigt das Elektrometer direkt die gesamte am Isolator befindliche Ladung an. Bei Beschießen mit sehr langsamen Elektronen (Auftreffenergie kleiner als 20 e-Volt) nimmt die Isolatoroberfläche das Potential der Kathode an. Bei Beleuchten mit ultraviolettem Licht gibt sie Elektronen ab und stellt sich auf das Potential der Absangelektrode *N* ein. So kann das Potential

der Isolatoroberfläche beliebig eingestellt und durch Ermittlung desjenigen Kathodenpotentials, bei dem Elektronen auf den Isolator überzugehen beginnen, auch gemessen werden. Ein Abbau von Raumladungen im Isolator ist wesentlich schwieriger, kann aber durch langes Ausleuchten und Erwärmen erreicht werden. Vor jeder Messung wurden die Raumladungen beseitigt, und die Isolatoroberfläche auf Erdpotential gebracht.

Untersucht wurden Glimmer, Aluminiumoxyd in  $4 \mu$  dicker, elektrolytisch hergestellter Schicht und als künstlicher Kristall, ferner aus der Schmelze gezogene NaCl-Kristalle. Diese Substanzen zeigten alle das gleiche typische Verhalten. Die Messungen wurden zum Teil bei Zimmertemperatur, zum Teil, um Störungen durch die Eigenleitfähigkeit auszuschalten, bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt. Die Schritte des Rohres waren mit Apiezonwachs eingekittet. Evakuiert wurde über eine Kühlzelle mit einer Quecksilberdiffusionspumpe. Das Vakuum konnte mit einem Mac-Leodschen Manometer nicht mehr gemessen werden. Der Druck war also sicher kleiner als  $1 \cdot 10^{-5}$  mm Hg. Von Glimmer und Kochsalz wurden frische Spaltflächen untersucht.

## II. Die beim Beschießen eines Isolators mit Elektronen entstehenden

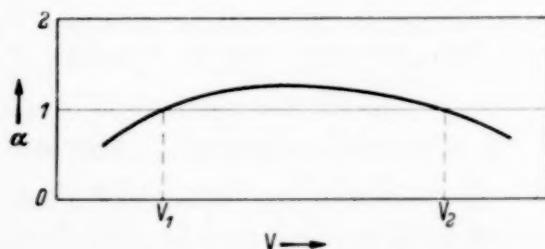


Fig. 2. Sekundärelektronenausbeute  $\alpha$  als Funktion der Voltgeschwindigkeit  $V$  der aufstossenden Primärelektronen.

Aufladungen werden bestimmt durch die Sekundärelektronenemission des beschossenen Körpers. Die Ausbeute an Sekundärelektronen  $\alpha$  zeigt für Isolatoren und Metalle im Prinzip die gleiche allgemein bekannte Spannungsabhängigkeit<sup>1)</sup>, wie sie in Fig. 2 schematisch dargestellt ist.

<sup>1)</sup> R. Kollath, Phys. ZS. 38, 202, 1937; H. Bruining, Diss. Leiden 1938.

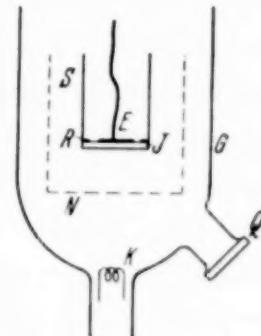


Fig. 1. Versuchsanordnung.  
 I = Isolator. E = Elektrode.  
 R = Schutzring gegen Kriechströme.  
 S = Schutzhülse gegen Streuelektronen.  
 N = Absaugnetz.  
 K = Glühkathode.  
 Q = Quarzfenster.  
 L = Quecksilberlampe.  
 G = Glaswand mit Silberspiegel.

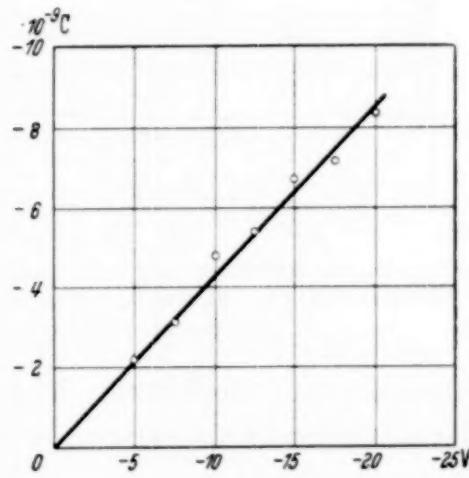


Fig. 3. Aufladung von Glimmer als Funktion des Kathodenpotentials für kleine Geschwindigkeiten.

Für Voltgeschwindigkeiten  $V < V_1$  lädt sich die beschossene Oberfläche monoton auf einen negativen Grenzwert auf. Hat die Isolatoroberfläche Kathodenpotential erreicht, so können keine weiteren Elektronen mehr auftreffen. Fig. 3 zeigt ein Beispiel für die gesamte vom Isolator aufgenommene Ladung als Funktion des Kathodenpotentials für langsame Elektronen. Die Proportionalität zwischen  $V$  und  $Q$  zeigt, daß die beschossene Oberfläche und die Metallelektrode einen Kondensator bilden, mit dem Isolator als Dielektrikum. Es geht weiter daraus hervor, daß durch das angewendete Verfahren der Isolator vor jedem Versuch wirklich in den gleichen Ausgangszustand gebracht werden konnte.

III. In Fig. 4 sind zeitliche Aufladekurven für kleine und mittlere Elektronengeschwindigkeiten, die an Glimmer bei  $V_N = + 20$  Volt beob-

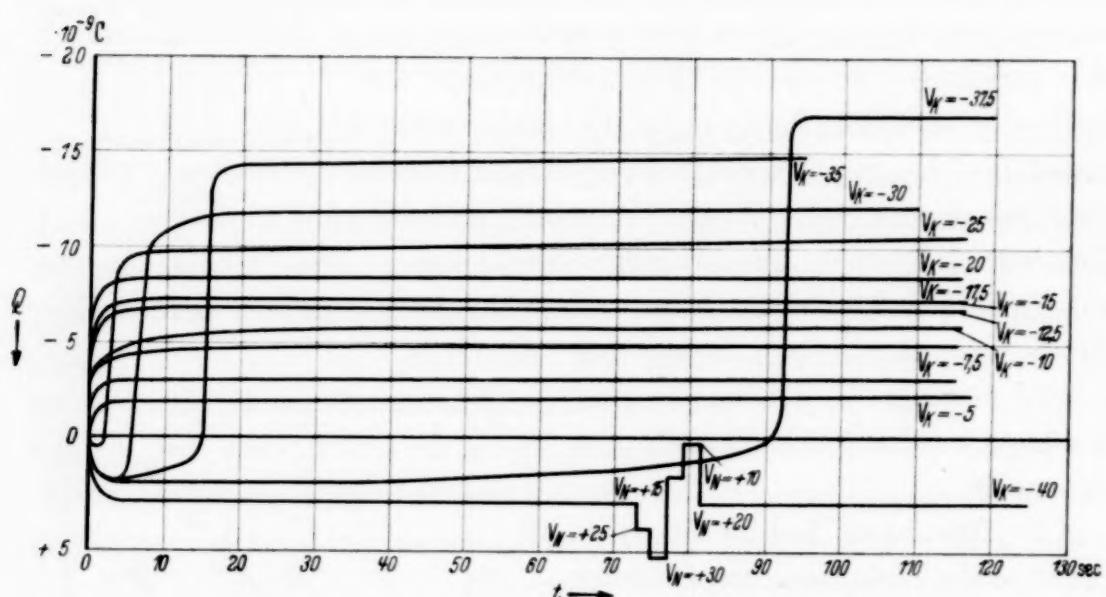


Fig. 4. Zeitliche Aufladung von Glimmer beim Beschießen mit Elektronen verschiedener Geschwindigkeit. Absaugspannung  $V_N = + 20$  Volt. Dicke des Glimmers etwa  $50 \mu$ . Beschossene Fläche  $1 \text{ cm}^2$ .  $V_K$  = Kathodenpotential.

achtet wurden, dargestellt. In Fig. 5 ist eine solche Kurve für mittlere Elektronengeschwindigkeiten, d. h. für  $V_1 < V < V_2$ , also für  $\alpha > 1$ , schematisch herausgezeichnet. Der Aufladevorgang läßt sich in drei Zeitabschnitte aufteilen. Im Zeitabschnitt I gibt der Isolator Elektronen ab, im Zeitabschnitt II erfolgt schwache negative Aufladung, bis im Zeitabschnitt III, fast sprungartig, eine starke negative Aufladung des Isolators erfolgt. Der Isolator nimmt dann keine weiteren Ladungen mehr an. Seine Oberfläche hat offenbar Kathodenpotential erreicht.

Unterbrechen wir im Zeitabschnitt II zur Zeit  $t_P$  das Bombardement und erden wir die Kathode, so folgt beim Wiederanheizen der geerdeten

Kathode der Aufladevorgang der strichpunktuierten Kurve in Fig. 5. Es gehen Elektronen von der geerdeten Kathode auf den Isolator über, die Isolatoroberfläche war also positiv aufgeladen. Ändern wir im Zeitabschnitt II während des Beschießens die Absaugspannung  $V_N$ , so ändert sich der Ausschlag des Elektrometers, also die am Isolator sitzende Ladungsmenge, ohne merkbare Verzögerung im gleichen Sinne mit (s. Fig. 4, die Kurve für  $V_K = -40$  Volt). Die Isolatoroberfläche steht also durch Sekundärelektronenaustausch mit dem Absaugnetz in leitender Verbindung. Diese Änderung der am Isolator sitzenden Ladung  $\Delta Q$  ist der Änderung der Absaugspannung  $\Delta V_N$  genau proportional (Fig. 6). Die in Abschnitt I und II erreichten Maximalausschläge sind in erster Näherung  $V_N$  proportional, aber noch deutlich vom Kathodenpotential abhängig. Die Isolatoroberfläche stellt sich also nicht genau auf Netzzpotential ein, sondern es wird sich ein Gleichgewicht einstellen, das von der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen abhängig ist.

dem Absaugnetz in leitender Verbindung. Diese Änderung der am Isolator sitzenden Ladung  $\Delta Q$  ist der Änderung der Absaugspannung  $\Delta V_N$  genau proportional (Fig. 6). Die in Abschnitt I und II erreichten Maximalausschläge sind in erster Näherung  $V_N$  proportional, aber noch deutlich vom Kathodenpotential abhängig. Die Isolatoroberfläche stellt sich also nicht genau auf Netzzpotential ein, sondern es wird sich ein Gleichgewicht einstellen, das von der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen abhängig ist.

Die Geschwindigkeitsverteilung hängt aber von der Primärelektronengeschwindigkeit und damit vom Kathodenpotential ab.

Fig. 7 gibt eine zeitliche Aufladekurve von Glimmer bei  $V_N = +20$  Volt wieder, bei der ein besonders langer Zeitabschnitt II beobachtet wurde.

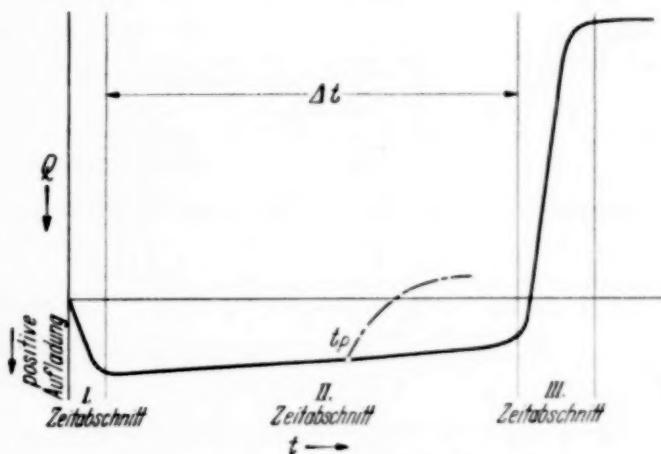


Fig. 5. Aufladung eines Isolators als Funktion der Beschießungszeit für mittlere Elektronengeschwindigkeiten ( $V_1 < V < V_2$ ). In Zeitabschnitt I erfolgt Einstellung der Oberfläche auf das Potential des Absaugnetzes, in Zeitabschnitt II die Ausbildung einer negativen Raumladung im Innern des Isolators und in Zeitabschnitt III erfolgt Aufladung der Oberfläche von Netz- auf Kathodenpotential (schematisch).

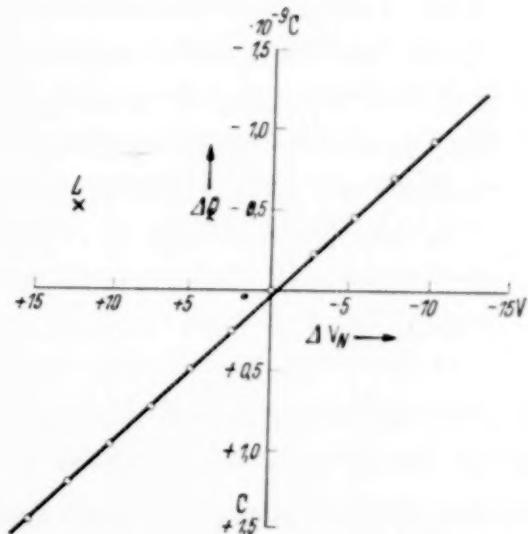


Fig. 6. Änderung der Oberflächenladung eines beschossenen Glimmerblättchens bei Veränderung der Absaugspannung  $V_N$ .

Wird der Isolator bei geerdetem Absaugnetz ( $V_N = 0$ ) mit Elektronen beschossen, so ist im Zeitabschnitt I keine, im Zeitabschnitt II eine schwache

negative Aufladung zu beobachten, bis im Zeitabschnitt III die starke negative Aufladung einsetzt.

Wird für den Versuch  $V_N$  negativ gewählt, so erfolgt auch im Zeitabschnitt I eine der Größe von  $V_N$  entsprechende negative Aufladung.

IV. Wir können diese Beobachtungen in folgender Weise deuten: Die auftreffenden Elektronen dringen in den Isolator ein und bilden

unter der Oberfläche eine negative Raumladung, während sich die Oberfläche selbst durch Sekundärelektronenaustausch auf Netzpotential einstellt. Die später ankommenden Elektronen treffen zwar mit gleicher Geschwindigkeit auf die Oberfläche auf, müssen aber im Innern des Kristalls gegen die Raumladung der zuerst eingedrungenen Elektronen anlaufen und bleiben daher schon früher stecken. Dadurch wächst die Raumladung gegen die Oberfläche hin. Die Ausbeute an Sekundärelektronen wird von den Feldverhältnissen im Isolator und von der Eindringtiefe der Primärelektronen abhängen. Bei weiterem Wachsen der Raumladungsschicht wird die Eindringtiefe so stark herabgesetzt werden, daß der Ausbeutekoeffizient der Sekundärelektronen den Wert 1 unterschreitet. Dann setzt negative Aufladung der Isolatoroberfläche auf Kathodenpotential ein.

Für diese Deutung sprechen auch die Beobachtungen, daß der Zeitabschnitt II sowohl durch Vergrößerung der Primärelektronenstromstärke als auch durch restliche negative Raumladungen, die bei ungenügendem Ausleuchten zurückbleiben, verkürzt wird. Andererseits müssen bei erhöhter Auftreffgeschwindigkeit der Primärelektronen, diese immer tiefer in den Isolator eindringen und dadurch wird die Länge  $\Delta t$  des Zeitabschnitts II, in dem sich die Raumladung ausbildet, wachsen. In der Tat nimmt  $\Delta t$  mit zunehmender Geschwindigkeit der auftreffenden Elektronen rasch zu. Fig. 8 zeigt die Ausbildungszeit  $\Delta t$  der Raumladung als Funktion des

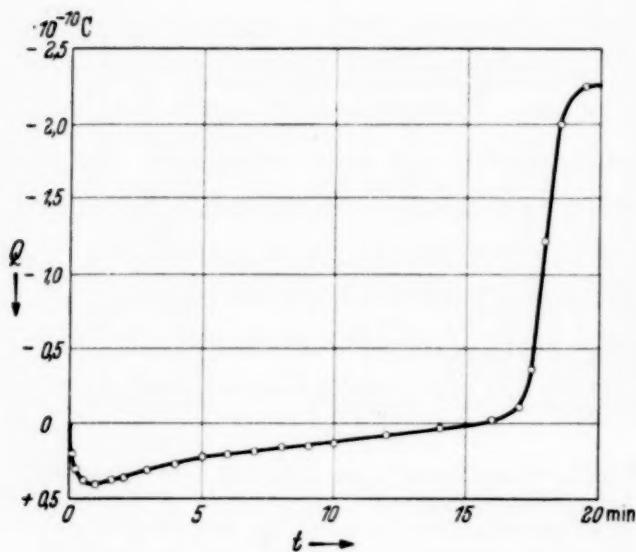


Fig. 7. Zeitliche Aufladekurve von Glimmer.

Kathodenpotentials  $V_K$  bei konstanter Absaugspannung  $V_N = + 20$  Volt. Da sich die Isolatoroberfläche auf Netzpotential einstellt, wird die Auftreffgeschwindigkeit auch durch Vergrößerung der Absaugspannung  $V_N$  erhöht. Es ist daher auch ein Anstieg von  $\Delta t$  durch Vergrößerung von  $V_N$  zu beobachten.

Für Kathodenpotentiale über etwa 50 Volt, d. h. für Auftreffgeschwindigkeiten größer als etwa 70 Volt ( $V_K - V_N$ ), stellt sich offenbar ein stationärer Zustand ein, bevor sich die Raumladung bis zur Oberfläche hin ausbilden kann (siehe Fig. 8). Denn auch ein im unbeschossenen Zustand idealer Isolator wird während des Beschießens mit Elektronen in der von den Primärelektronen durchlaufenden Schicht eine verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit zeigen, da hier ständig durch Stoß Elektronen ausgelöst werden. Diese inneren Sekundärelektronen werden aber in dem Feld zwischen der negativen Raumladung und der auf Netzpotential gehaltenen Oberfläche zur Oberfläche wandern. Es wirkt also dem eindringenden Primärelektronenstrom im Innern des Isolators ein Strom sekundär ausgelöster Elektronen entgegen, und wenn beide Ströme einander gleich werden, kann die Raumladung nicht mehr weiter wachsen. Bei den Versuchen an dünnen Schichten können wir diesen rücklaufenden Elektronenstrom deutlich verfolgen. Bei dünnen Schichten werden allerdings die dazu nötigen Elektronen aus der Metallunterlage gezogen.

Es wäre denkbar, daß das Feld zwischen der negativen Raumladung und der positiv geladenen Oberfläche so groß wird, daß die im Innern abgelösten Elektronen durch Beschleunigung im Felde innerhalb des Isolators Geschwindigkeiten erhalten, die sie befähigen, den Isolator zu verlassen und den Strom der durch Stoß an der Oberfläche abgelösten Sekundärelektronen wesentlich verstärken. Es können auch durch das hohe Feld selbst Elektronen aus der Raumladung gezogen werden. Ob die hier angedeuteten Möglichkeiten der Verstärkung der Sekundärelektronenemission durch diesen Emissionsmechanismus, der einen wesentlichen Unterschied zur Sekundärelektronenemission der Metalle darstellen würde, bei Isolatoren wirklich in Erscheinung treten, können die hier angeführten Ver-

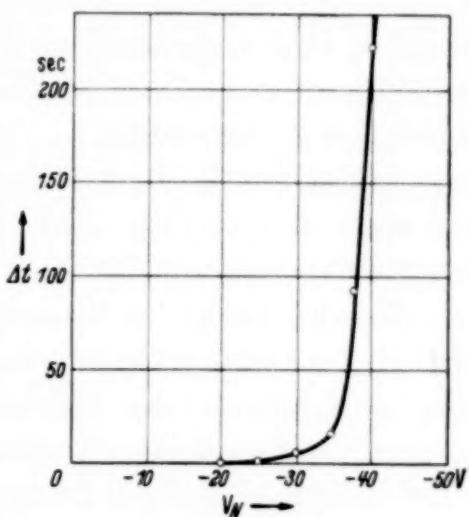


Fig. 8. Aufbauzeit  $\Delta t$  der Raumladung als Funktion des Kathodenpotentials  $V_K$ .  $V_N = + 20$  Volt.

suche noch nicht beweisen. Versuche an sehr dünnen Schichten sprechen jedoch dafür.

Daß die Ausbeute an Sekundärelektronen sehr wesentlich von der durch die Aufladungserscheinungen gesteuerten Elektronennachlieferung aus dem Innern des Isolators abhängt, beweisen nicht nur die zeitlichen Aufladekurven, sondern auch die in Abschnitt VIII behandelte starke Abhängigkeit der Größe  $V_1$ , und damit der Ausbeutekurve überhaupt, von rückständigen Raumladungen. Eine Veränderung der Sekundärelektronenemission von Isolatoren und Halbleitern durch Elektronenbeschuß ist auch von Knoll<sup>1)</sup> gefunden worden.

Man könnte in der Tatsache, daß im Zeitabschnitt II kaum eine Aufladung beobachtbar ist, einen Widerspruch gegen die Annahme einer negativen Raumladung erblicken, die gerade in diesem Zeitabschnitt aufgebaut werden soll. Die Verhältnisse liegen aber so: Lassen wir durch die Oberfläche die Ladung  $Q$  die Strecke  $x$  in den Isolator von der Dicke  $d$  eintreten, so wird diese Ladung auf der geerdeten Metallelektrode die Ladung

$Q_1 = -Q \frac{x}{d}$  influenziieren. Die Ladung  $+Q \frac{x}{d}$  wird dann vom Elektrometer angezeigt. Wäre die beschossene Oberfläche durch einen mit dem

Absaugnetz verbundenen Metallbelag ersetzt, so würde auf diesen Belag die Ladung  $Q_2 = -Q \frac{d-x}{d}$  influenziert werden. Die Ladung  $-Q_2$  würde

dann durch den Verbindungsdräht zum Netz abfließen. In unserem wirklichen Fall aber wird die Ladung  $-Q_2$  durch Sekundärelektronen zum Netz abgehen. Werden durch die Ladung  $Q$  mehr als  $Q_2$  Sekundärelektronen ausgelöst, so fallen diese wieder zur Oberfläche zurück. Wenn die Eindringtiefe  $x$  klein ist gegen die Dicke  $d$  des Isolators, so wird auch die in Abschnitt II vom Elektrometer angezeigte Aufladung klein sein gegen die ausgebildete Raumladung.

Es sei noch erwähnt, daß die Erklärung des bekannten kritischen Winkels<sup>2)</sup>, bei dem der Sekundärelektronenemissionskoeffizient von Isolatoren sprunghaft absinkt, ebenfalls zur Annahme elektrischer Doppelschichten an der beschossenen Oberfläche führt<sup>3)</sup>. Flach einfallende Strahlen werden von einem bestimmten Winkel an von der Doppelschicht reflektiert.

<sup>1)</sup> M. Knoll, Naturwissensch. **24**, 345, 1936; siehe auch H. Mahl, ZS. f. techn. Phys. **19**, 316, 1938. — <sup>2)</sup> R. Kollath, l. c.; W. Schmidt, Diss. Berlin 1923; A. Wehnelt, ZS. f. Phys. **48**, 165, 1928; H. Daene u. G. Schmerwitz, ZS. f. Phys. **53**, 404, 1929; G. Kalkhoff, ZS. f. Phys. **80**, 305, 1933; G. Katz, ebenda **107**, 48, 1937. — <sup>3)</sup> A. Joffé, ZS. f. Phys. **48**, 737, 1928.

V. In einer ähnlichen Versuchsanordnung wie oben beschrieben, hat Kalaschnikoff<sup>1)</sup> bei ständig geerdetem Absaugnetz eine lineare Zunahme der vom Isolator angenommenen Ladung bis zu einem „kritischen Potential“ beobachtet, das für Quarz 30, und Glimmer 29 Volt beträgt. Beim Beschießen mit Elektronen höherer Geschwindigkeit nehmen diese Stoffe keine Ladungen mehr an. Kalaschnikoff erklärt diese Erscheinung durch Sekundärelektronenemission, versucht aber diese kritischen Potentiale als scharf definierte Materialkonstanten aufzufassen und mit Ionisationsstufen in Zusammenhang zu bringen. Die oben geschilderten Versuche scheinen anzudeuten, daß diese Größen von den Versuchsbedingungen abhängen. Die kritischen Potentiale liegen zwischen  $V_1$  und jenem Wert der Voltgeschwindigkeit, bei dem eine negative Aufladung nicht mehr erfolgen kann, weil der innere Sekundärelektronenstrom ein Anwachsen der Raumladung bis zur Oberfläche verhindert. Mit zunehmender Primärstromstärke nimmt die Breite dieses Intervalls nur scheinbar ab, da die Ausbildungszeit  $\Delta t$  der Raumladung kürzer wird und für kleine Voltgeschwindigkeiten mit dem Elektrometer nicht mehr beobachtet werden kann. Der Bereich, in dem die „kritischen Potentiale“ liegen müssen, erscheint dann ziemlich scharf.

VI. Man wird daran denken, durch Versuche an dünnen Isolatorschichten genauere Aufschlüsse über Eindringtiefe und Größe der Raumladung zu erhalten. Es treten dabei aber Erscheinungen auf, die das verhindern. Fig. 9 zeigt die zeitliche Aufladung beim Beschießen einer  $4\ \mu$  dicken elektrolytisch hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Es ergeben sich die gleichen Erscheinungen wie an dicken Isolatoren. Allerdings ist der ganze Vorgang noch von einem Elektronenstrom durch die Schicht überlagert, der je nach der an der Schicht liegenden Potentialdifferenz, die zwischen der Oberfläche und der Metallelektrode herrscht, durch die Schicht ins Vakuum oder zur Elektrode fließen kann. Außerdem ist ein Strom eindringender Primärelektronen anzunehmen, die durch die Schicht oder durch Löcher der Schicht zur Metallelektrode gelangen. Man sieht aus Fig. 9, daß im betrachteten Beispiel für die Voltgeschwindigkeiten 50 und 100 e-Volt insgesamt Elektronen von der Metallelektrode durch die Schicht ins Vakuum fließen. Auch für  $V_k = -300$  Volt ist das bei höheren Absaugspannungen der Fall. Für diesen Strom ist mit zunehmender Absaugspannung  $V_N$  keine Sättigung erzielt worden, sondern er steigt bei Vergrößerung von  $V_N$  stark an (s. Fig. 10). Obwohl nach Abschalten des Primär-

<sup>1)</sup> S. Kalaschnikoff, ZS. f. Phys. **69**, 380, 1931.

stromes keine weitere Emission mehr beobachtet werden konnte, liegt hier zweifellos ein der Malter-Emission<sup>1)</sup> ähnliches Verhalten vor. Die positiv aufgeladene Oberfläche zieht aus der Metallelektrode Elektronen durch die Schicht ins Vakuum<sup>2)</sup><sup>3)</sup>.

Da keine porenfreien Schichten erhalten werden konnten (aufgedampfte Ag-Elektroden ergaben stets Kontakte mit der Unterlage) können nur

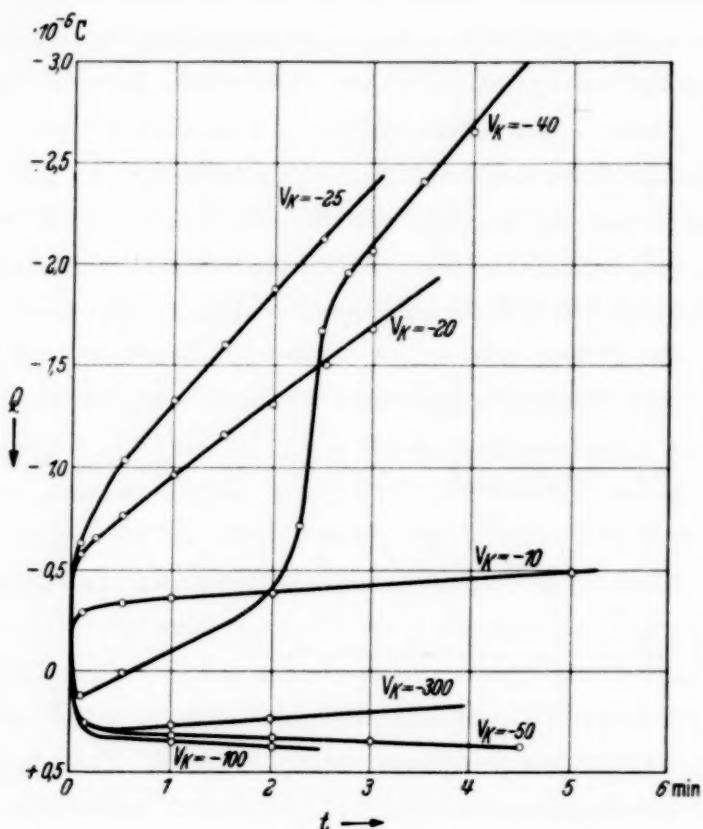


Fig. 9. Zeitliche Aufladung beim Beschießen einer  $4\mu$  dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht.

mit größter Vorsicht quantitative Schlüsse aus diesen Messungen gezogen werden.

VII. Übersteigt die Geschwindigkeit der auftreffenden Elektronen die Voltgeschwindigkeit  $V_2$ , bei der der Sekundärelektronenemissionskoeffizient wieder kleiner als 1 wird, so wird der zeitliche Aufladevorgang des Isolators durch Fig. 11 beschrieben. Je nach der Auftreffgeschwindigkeit stellt sich das Elektrometer sofort auf einen negativen Anfangswert  $Q_0$  ein.

<sup>1)</sup> L. Malter, Phys. Rev. **49**, 478, 1936; **50**, 48, 1936; H. Mahl, ZS. f. techn. Phys. **18**, 559, 1937; **19**, 313, 1938; J. Mühlenpfordt, ZS. f. Phys. **108**, 698, 1939. — <sup>2)</sup> H. Bruining, Diss. Leiden 1938, Fig. 44; H. Nelson, Phys. Rev. **55**, 985, 1939. — <sup>3)</sup> Siehe auch N. Katō u. S. Takada, Elektrotechnical Journal Japan, Vol. 3, Nr. 2, S. 48, 1939.

Der Ausschlag nimmt dann langsam zu.  $Q_0$  ist eine lineare Funktion des Kathodenpotentials  $V_k$  (s. Fig. 12). Die beschossene Oberfläche stellt sich durch den fallenden Verlauf der Sekundärelektronenemissionskurve von

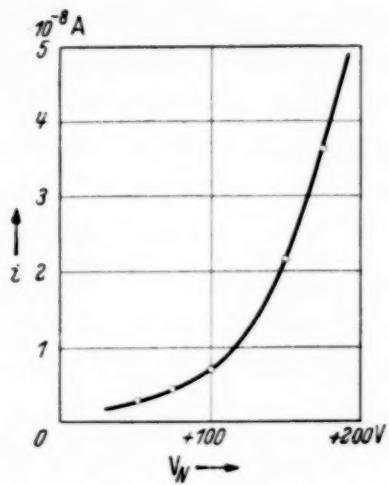


Fig. 10. Elektronenemission einer  $4 \mu$  dicken elektronenbeschossenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht als Funktion der Absaugspannung  $V_N$ .  $V_K = -300$  Volt.

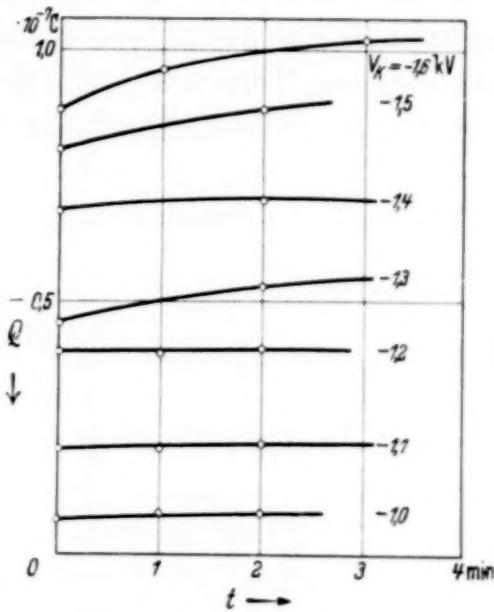


Fig. 11. Zeitliche Aufladung von Glimmer bei hohen Elektronengeschwindigkeiten.

selbst auf ein solches Potential ein, daß die Elektronen stets mit der Voltgeschwindigkeit  $V_2$  auftreffen.  $Q_0$  ist die zur Aufladung der Oberfläche auf dieses Potential nötige Ladungsmenge. Aus Untersuchungen an Leuchtschirmen ist dieses Verhalten bereits bekannt<sup>1)</sup>. Die weitere Aufladung des Elektrometers über  $Q_0$  hinaus wird dem Aufbau einer inneren Raumladung zuzuschreiben sein. Die zeitliche Ausbildung dieser Raumladung konnte nicht mehr gemessen werden, da die mit hoher Geschwindigkeit eingeschossenen Raumladungen nur sehr unvollständig beseitigt werden konnten und bereits starke Isolationsschwierigkeiten auftraten. Es wird sich aber auch hier im Innern des Isolators gegen die Oberfläche ein negativeres Potential ausbilden. Zwischen Raumladung und Oberfläche herrscht dann ein Feld, das Elektronen aus dem Innern des Isolators gegen die Oberfläche treibt.

VIII. Die Voltgeschwindigkeit  $V_1$ , bei der  $\alpha$  größer als 1 zu werden beginnt, kann aus einer Meßreihe, wie sie z. B. in Fig. 4 dargestellt wird, aus dem kleinsten Kathodenpotential, bei dem sich in Zeitabschnitt I ein

<sup>1)</sup> C. Hagen u. H. Bey, ZS. f. Phys. **104**, 681, 1937; siehe auch M. Knoll, Phys. ZS. **86**, 861, 1935; H. Strübig, Phys. ZS. **37**, 402, 1936.

positiver Ausschlag zeigt, ermittelt werden. Dabei ist darauf zu achten, daß die Primärelektronenstromstärke nicht zu groß gewählt wird, da sonst die Zeiträume  $\Delta t$  so klein werden können, daß durch die Trägheit des Elektrometers ein zu hoher Wert für  $V_1$  vorgetäuscht wird.  $V_1$  liegt bei den drei untersuchten Substanzen, wenn keine inneren Raumladungen vorhanden sind, zwischen 20 und 25 Volt. Es können aber, je nach der elektrischen Vorbehandlung des Isolators, an der gleichen Probe Werte zwischen 19

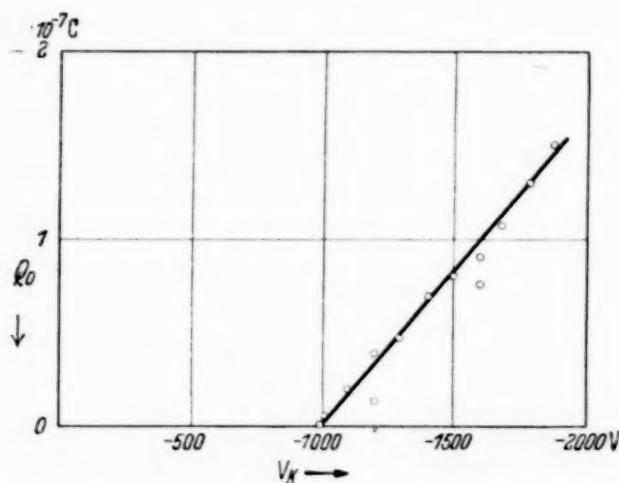


Fig. 12. Aufladung von Glimmer als Funktion des Kathodenpotentials bei hohen Geschwindigkeiten.

und 35 Volt beobachtet werden. Rückständige negative Ladungen unter der auf Erdpotential befindlichen Oberfläche scheinen den Wert für  $V_1$  zu erhöhen.

Die Voltgeschwindigkeit  $V_2$ , bei der der Sekundärelektronenemissionskoeffizient unter 1 absinkt, ist stark materialabhängig. Im unausgeheizten Rohr ergab sich für Glimmer  $V_2 \approx 1000$  Volt, für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beim Kristall und der elektrolytischen Schicht 1200 Volt, für  $\text{NaCl}$  etwa 1400 Volt.

#### IX. Zusammenfassung.

Es wurde der zeitliche Aufladevorgang elektronenbeschossener Isolatoren untersucht. Daraus ergibt sich:

1. Für kleine Voltgeschwindigkeiten, bei denen der Sekundärelektronenemissionskoeffizient  $\alpha_0$  im unbeschossenen Zustand kleiner als 1 ist, tritt monotone negative Aufladung der Isolatoroberfläche auf das Potential der Glühkathode ein.
2. Für Geschwindigkeiten, bei denen  $\alpha_0$  größer als 1 ist, bildet sich im Innern des Isolators eine negative Raumladung aus, während die Oberfläche das Potential des Absaugnetzes annimmt. Es fließt ein Strom von

Elektronen, die im Innern des Isolators ausgelöst werden, von der negativen Raumladung zu der auf Netzpotential befindlichen Oberfläche.

3. Der Ausbeutekoeffizient  $\alpha$  an Sekundärelektronen ist vom Aufladungszustand des Isolators abhängig. Es existiert ein Bereich von Primärelektronengeschwindigkeiten, in dem durch Ausbildung der Raumladung im Innern des Isolators die Ausbeute  $\alpha$  absinkt und den Wert 1 unterschreitet. Die beschossene Oberfläche stellt sich dann bei Beginn des Beschießens auf das Potential der Absaugelektrode ein und bleibt auf diesem Potential bis sich die negative Raumladung im Kristall ausgebildet hat. Dann erfolgt sprungartig negative Aufladung der Isolatoroberfläche auf das Potential der Glühkathode.

4. Für hohe Geschwindigkeiten, bei denen  $\alpha_0$  kleiner als 1 ist, stellt sich das Potential der beschossenen Oberfläche so ein, daß die Elektronen mit der Voltgeschwindigkeit  $V_2$  auftreffen, bei der  $\alpha$  unter 1 absinkt.

5. Beim Beschießen dünner Isolatorschichten fließen, wenn die Oberfläche negativ aufgeladen ist, Elektronen durch die Schicht zur Metallunterlage. Bei positiver Aufladung der Oberfläche fließen Elektronen vom Metall durch die Schicht ins Vakuum.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium I der Siemenswerke.)

## Zur Bestimmung von Molekülradien organischer Flüssigkeiten aus Schallgeschwindigkeit und Dichte.

Von Werner Schaaffs in Berlin-Siemensstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Juli 1939.)

Molekülradius aus kritischen Daten. — Einführung der Schallgeschwindigkeit in die Zustandsgleichung. — Molekülradien aus Schallgeschwindigkeit und Dichte. — Vergleich mit den aus der Molekularrefraktion errechneten Daten.

In der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

stellt die Größe  $b$  den vierfachen Betrag des von den Molekülen wirklich eingenommenen Volumens dar. Die Gleichung ist eine Gleichung dritten Grades in  $V$ , deren drei Wurzeln für den kritischen Punkt zusammenfallen. Aus den kritischen Daten lässt sich  $b$  bestimmen. Es ist

$$(\alpha) \quad b = \frac{RT_z}{8p_z} \quad \text{oder} \quad (\beta) \quad b = \frac{V_z}{3}. \quad (2)$$

Die aus diesen beiden Ausdrücken berechneten Werte von  $b$  sind untereinander nicht gleich. Darin kommt die Unzulänglichkeit der van der Waalsschen Gleichung, die  $a$  und  $b$  als Konstanten ansieht, zum Ausdruck.  $b$  wird zumeist aus Gleichung (2  $\alpha$ ) bestimmt und ergibt den Molekülradius  $r$  auf Grund der Beziehung

$$r = \sqrt[3]{\frac{3b}{16\pi N_L}} \quad (3)$$

wenn  $N_L$  die Loschmidttsche Zahl bedeutet. Die so errechneten Molekülradien sind stets zu groß und auch nur dann zu bestimmen, wenn kritischer Druck und kritische Temperatur gemessen worden sind.

Führt man die Schallgeschwindigkeit, die durch Schallinterferometer oder Schallgittereffekt heute leicht zu bestimmen ist, in die van der Waalssche Gleichung ein, so erhält man eine Formel, die etwa für Zimmertemperatur aus einer Dichte- und einer Schallgeschwindigkeitsbestimmung die Größe  $r$  weit einfacher als aus den kritischen Daten zu ermitteln gestattet. Wir führen an Stelle des Molvolumens  $V$  das Molekulargewicht  $M$

und die Dichte  $\varrho$  ein, beachten, daß  $a$  und  $b$  Funktionen von Temperatur und Dichte sind, und erhalten für die Zustandsgleichung die allgemeine Form

$$\left(p + \frac{\varrho^2}{M^2} a(T, \varrho)\right) \left(\frac{M}{\varrho} - b(T, \varrho)\right) = R T. \quad (4)$$

Auflösung nach  $p$  ergibt

$$p = \frac{R T}{\frac{M}{\varrho} - b(T, \varrho)} - \frac{\varrho^2}{M^2} a(T, \varrho). \quad (5)$$

Der Differentialquotient des Druckes nach der Dichte  $d p / d \varrho$  ist identisch mit dem Quadrate der Schallgeschwindigkeit  $u$ , so daß die Differentiation von (5) ergibt

$$u^2 = \frac{R T}{\left(\frac{M}{\varrho} - b\right)^2} \left[ \frac{M}{\varrho^2} + \left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T \right] - \frac{1}{M^2} \left[ 2 a \varrho + \varrho^2 \left(\frac{\partial a}{\partial \varrho}\right)_T \right]. \quad (6)$$

Auf Grund der Untersuchungen von van Laar und Tyrer ist es sehr wahrscheinlich gemacht, daß für Flüssigkeiten  $(\partial a / \partial \varrho)_T$  sehr klein und also der Summand  $\varrho^2 \cdot (\partial a / \partial \varrho)_T$  gegen  $2 a \varrho$  zu vernachlässigen ist. Lösen wir Gleichung (4) nach  $a \varrho / M^2$  auf und führen den erhaltenen Ausdruck in (6) ein, so folgt

$$u^2 = \frac{R T}{\left(\frac{M}{\varrho} - b\right)^2} \left[ \frac{M}{\varrho^2} + \left(\frac{\partial b}{\partial \varrho}\right)_T \right] + \frac{2}{\varrho} \cdot \left[ p - \frac{R T}{\frac{M}{\varrho} - b} \right]. \quad (7)$$

Da sich aus experimentellen Daten die Größen  $a$  und  $b$  getrennt nur schwer ermitteln lassen, bereitet auch die Bestimmung des Differentialquotienten  $(\partial b / \partial \varrho)_T$  erhebliche Schwierigkeiten. Eine Integration dieser Differentialgleichung ergibt eine sehr komplizierte gegenseitige Abhängigkeit von  $b$  und  $\varrho$ . Wenn auch die nähere Untersuchung des erhaltenen Ausdrucks zeigt, daß die Abhängigkeit von  $b$  von  $\varrho$  im allgemeinen geringfügig ist, so müssen wir doch bei den folgenden Betrachtungen ihrer stets gedenken. Unter Vernachlässigung von  $(\partial b / \partial \varrho)_T$  erhalten wir also bei Auflösung von Gleichung (7) nach  $b$

$$b = \frac{M}{\varrho} - \frac{R T}{\varrho u^2 - 2p} \left( + \sqrt{\frac{M}{R T} \left( u^2 - \frac{2p}{\varrho} \right) + 1} - 1 \right). \quad (8)$$

Für Untersuchungen, die bei Atmosphärendruck und für Flüssigkeiten ausgeführt werden, kann  $2p$  gegen  $\varrho u^2$  vernachlässigt werden; wir bekommen

$$b = \frac{M}{\varrho} - \frac{R T}{\varrho u^2} \left( \sqrt{1 + \frac{M u^2}{R T}} - 1 \right). \quad (9)$$

Unter der Annahme eines bekannten  $(\partial b/\partial \varrho)_T$  trate an Stelle von (9) der Ausdruck

$$b = \frac{M}{\varrho} - \frac{RT}{\varrho u^2} \left( \sqrt{1 + \frac{Mu^2}{RT} + \frac{\varrho^2 u^2}{RT} \cdot \left( \frac{\partial b}{\partial \varrho} \right)_T} - 1 \right).$$

Soweit bekannt ist, pflegt  $(\partial b/\partial \varrho)_T$  negativ zu sein, so daß die Vernachlässigung eine Verkleinerung von  $b$  und damit  $r$  bedeutet. Aus (9) folgt als Formel für den Molekülradius

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16 \pi N_L} \cdot \frac{M}{\varrho} \left[ 1 - \frac{RT}{Mu^2} \left( \sqrt{1 + \frac{Mu^2}{RT}} - 1 \right) \right]}. \quad (10)$$

Die fünfte Spalte der Tabelle enthält für eine Anzahl von Flüssigkeiten die nach Formel (10) berechneten Molekülradien. In der siebenten Spalte der gleichen Tabelle sind die nach Gleichung (2a) auf Grund der kritischen Daten, sofern sie vorliegen, berechneten Radien verzeichnet. Es zeigt sich, daß letztere erheblich größer sind. Die dritte Spalte enthält die für die Berechnung verwerteten Schallgeschwindigkeiten; sie sind zumeist eigenen Messungen entnommen (es bedeuten in der letzten Spalte: F. H. A. = Freyer, Hubbard, Andrews; H. L. = Hubbard und Loomis; B. = Bär; S. = Schaaffs).

Den aus Schallgeschwindigkeit und Dichte berechneten Molekülradien sind die auf Grund der Molekularrefraktion  $P_D$  nach der Formel

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N_L} \cdot P_D} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N_L} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho}} \quad (11)$$

berechneten in der sechsten Spalte der Tabelle gegenübergestellt. Nur für Quecksilber ist zum Vergleich der aus anderen Methoden bestimmte Ionenradius (IR.) angegeben worden. Die aus der Molekularrefraktion sich ergebenden  $r$ -Werte liegen bei einer Reihe von Stoffen sehr nahe denen, die aus der Schallgeschwindigkeit bestimmt werden.

Die in Formel (11) benutzten Molekularrefraktionen bzw. Brechungsindizes  $n_D$  sind die für die gelbe  $D$ -Linie gültigen Werte. Auf Grund der Dispersion der Molekularrefraktion dürften zur Berechnung von  $r$  nur solche Brechungsindizes bzw. Molekularrefraktionen herangezogen werden, die für eine Lichtfrequenz  $\nu \rightarrow 0$  ermittelt worden sind. Und da die Molekularrefraktion mit abnehmender Lichtfrequenz kleiner wird, sind sämtliche in der sechsten Spalte angegebenen Molekülradien etwas zu groß. Wenn wir andererseits bedenken, daß die Vernachlässigung von  $(\partial b/\partial \varrho)_T$

bedeutet, daß die Molekülradien der Spalte 5 sämtlich etwas zu klein sind, können wir auf jeden Fall mit Sicherheit sagen, daß der wahre Molekülradius zwischen den Werten der fünften und sechsten Spalte liegen muß, jedoch in größerer Nähe der aus  $u$  und  $q$  bestimmten Werte.

In der nebenstehenden Figur ist für einige Stoffe der Verlauf der Molekularrefraktion mit der Wellenlänge des benutzten Lichtes eingetragen. Es erweist sich, daß die an sich zweifelhafte Extrapolation auf die Frequenz 0 bzw. Lichtwellenlänge  $\infty$  für Stoffe wie Hexan, Aceton, Methylalkohol einen Wert ergibt, der bestimmt nur wenig unter dem für die  $D$ -Linie ermittelten liegt. Und gerade für solehe Stoffe zeigt unsere Tabelle eine recht gute Übereinstimmung zwischen den aus Schallgeschwindigkeit und Dichte einerseits und Molekularrefraktionen andererseits berechneten Molekülradien. Dagegen zeigt der Verlauf der Molekularrefraktion bei Stoffen wie Benzol, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff, daß die Refraktionen für  $v \rightarrow 0$  noch erheblich kleiner sind als die für die  $D$ -Linien. Und gerade diese Flüssigkeiten besitzen in unserer Tabelle Radien, die bis etwa 10 % größer sind als die aus der Schallgeschwindigkeit bestimmten. Schwefelkohlenstoff ist das auffallendste Beispiel.

Wir glauben aus dem Gesagten den Schluß ziehen zu können, daß die aus Schallgeschwindigkeit und Dichte folgenden Molekülradien ein recht brauchbares Maß für die Größe von Molekülen darstellen. Die zugehörigen  $b$ -Werte sind — natürlich unter Beachtung der Vernachlässigung von  $(\partial b / \partial \varrho)_T$  — wohl praktisch identisch mit den Werten der Molekularrefraktion für die Frequenz Null. Damit sind wir in der Lage, die Debyesche Formel für die Molekularpolarisation  $P$  zu schreiben

$$P = \frac{b}{4} + \frac{4\pi}{3} N_L \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$$

und aus  $P$ ,  $b$ ,  $T$  das Dipolmoment  $\mu$  zu ermitteln.

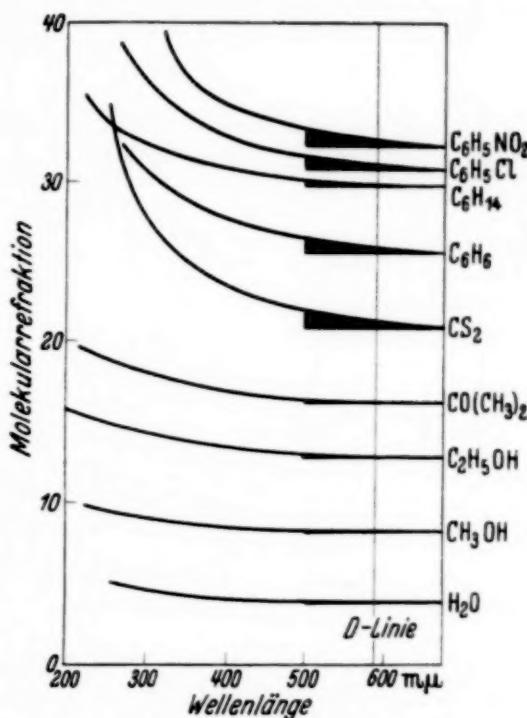


Fig. 1. Die schwarz ausgezogenen Winkel sind ein gewisses Maß für das Absinken der Molekularrefraktion mit noch größer werdender Wellenlänge bei Extrapolation.

Stoff	Formel	Schallgeschwindigkeit		Molekülradien $\times 10^8$ aus			Autoren für $\tau$
		$u$ m/sec	bei $t^0$ C	$u, \rho$ nach Formel (10)	$P_D$ nach Formel (11)	$T_x, p_x$ nach Formel (2a)	
Pentan . . . . .	$C_5H_{12}$	1020	20	2,129	2,148	2,225	S.
Hexan . . . . .	$C_6H_{14}$	1116	20	2,237	2,265	2,343	S.
Heptan . . . . .	$C_7H_{16}$	1154	20	2,332	2,380	2,480	F. H. A.
Octan . . . . .	$C_8H_{18}$	1192	20	2,429	2,486	2,595	F. H. A.
Methylalkohol . . .	$CH_3OH$	1125	20	1,476	1,477	1,870	S.
Äthylalkohol . . . .	$C_2H_5OH$	1173	20	1,688	1,700	2,020	S.
Glyzerin . . . . .	$C_3H_5(OH)_3$	1923	20	1,878	2,004	—	F. H. A.
Methylenchlorid . .	$CH_2Cl_2$	1109	20	1,760	1,867	—	S.
Chloroform . . . .	$CHCl_3$	1005	20	1,900	2,031	2,138	S.
Tetrachlorkohlenstoff	$CCl_4$	943	20	2,033	2,183	2,325	S.
Benzol . . . . .	$C_6H_6$	1331	20	1,990	2,165	2,288	S.
Chlorbenzol . . . .	$C_6H_5Cl$	1287	20	2,080	2,301	2,430	S.
o-Dichlorbenzol . .	$o-C_6H_4Cl_2$	1295	20	2,162	—	—	S.
Toluol . . . . .	$C_6H_5CH_3$	1328	20	2,107	2,285	2,425	S.
m-Xylol . . . . .	$m-C_6H_4(CH_3)_2$	1359	20	2,216	2,420	2,608	S.
Cumol . . . . .	$C_6H_3(CH_3)_3$	1417	16	2,316	—	2,585	S.
Anilin . . . . .	$C_6H_5NH_2$	1659	20	2,014	2,275	2,380	F. H. A.
Nitrobenzol . . . .	$C_6H_5NO_2$	1477	20	2,098	2,325	—	S.
Amylboromid . . . .	$(CH_3)_2CHCH_2Br$	1067	17	2,144	—	—	S.
Äthyljodid . . . .	$C_2H_5J$	869	20	1,908	2,118	—	S.
Acetylentetrabromid	$C_2H_2Br_4$	1028	19	2,243	—	—	S.
Paraldehyd . . . .	$(CH_3CHO)_3$	1186	20	2,272	—	—	S.
Aceton . . . . .	$CO(CH_3)_2$	1190	20	1,835	1,847	2,138	F. H. A.
Äthyläther . . . .	$(C_2H_5)_2O$	1012	20	2,055	2,084	2,368	S.
Schwefelkohlenstoff	$CS_2$	1158	20	1,728	2,023	1,969	F. H. A.
Campher* . . . . .	$C_{10}H_{16}O$	1375	18	2,500	—	—	S.
Rohrzucker* . . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	2263	16	2,735	—	—	S.
Wasser, dest. . . .	$H_2O$	1477	20	1,127	1,100	1,470	S.
Wasser, schwer . . .	$D_2O$	1381	20	1,129	—	—	B.
Quecksilber . . . .	Hg	1451	20	1,105	1,100	1,325** (IR)	H. L.

\* Für den unterkühlten flüssigen Zustand geltend.

\*\* Nach Berechnungen über kritische Daten.

Aus Formel (10) ist ersichtlich, daß der Molekülradius von der Temperatur abhängt; in welcher Weise, läßt sich nicht ohne weiteres ersehen. Im allgemeinen gilt, daß  $\tau$  mit steigender Temperatur abnehmen soll. So nimmt bei Quecksilber der Molekülradius nach Formel (10) im Bereich von 0 bis 50° C um 5 % seines Wertes bei 0° ab. Da zufällig für Quecksilber

bekannt ist, daß  $(\partial b / \partial \varrho)_T \approx 0$  ist, können wir diese Abnahme als **real** ansehen. Bei den übrigen Stoffen ist jedoch eine sichere Entscheidung wegen der notwendig gewesenen Vernachlässigung dieses Differentialquotienten nicht zu treffen, so daß wir Formel (10) einstweilen nur eine Gültigkeit im Bereich der Zimmertemperaturen zubilligen wollen. Für Methylalkohol ändert sich  $r$  im Bereich von 0 bis  $50^\circ \text{C}$  nach (10) nur um  $1,5\%$ , für Tetrachlorkohlenstoff nur um  $1\%$ , für Benzol um  $7\%$  des Wertes bei  $0^\circ \text{C}$ , und zwar im fallenden Sinne.

Einige Folgerungen aus vorstehenden Ausführungen über die Zusammenhänge der Schallgeschwindigkeiten organischer Verbindungen untereinander sollen in einer späteren Arbeit gezogen werden.

## Zur Theorie der dielektrischen Nachwirkung.

Von F. M. de Oliveira Castro.

(Eingegangen am 26. Juni 1939.)

Die Entladung eines Kondensators, der Nachwirkung aufweist, verläuft nicht exponentiell. Bei Gültigkeit des Superpositionsprinzips läßt sich für den Spannungsverlauf eine Integro-Differentialgleichung aufstellen. Diese wird integriert unter der Annahme, daß sich die Nachwirkungsfunktion durch den Ausdruck  $\beta t^{-n}$  darstellen läßt.

*Einleitung und Zusammenfassung.* Der Spannungsverlauf bei der Entladung eines Kondensators, der Nachwirkung aufweist, ist nicht exponentiell und hängt von der Ladedauer ab; nach zeitweiligem Kurzschluß treten wieder Rückstandsladungen auf. Im Anschluß an die formale Theorie von Schweidler<sup>1)</sup> sind diese Vorgänge neuerdings von Gross<sup>2)</sup> diskutiert worden. In Analogie zu der einfachen Differentialgleichung des Kondensators ohne Nachwirkung läßt sich nämlich bei Gültigkeit des Superpositionsprinzips für den Kondensator mit Nachwirkung eine Integro-Differentialgleichung aufstellen. Diese ist von Gross näherungsweise gelöst worden und die Lösung gab das beobachtete Verhalten prinzipiell richtig wieder. Der Grad der Näherung ließ sich aber gar nicht übersehen; so blieb die Frage offen, ob noch bestehende Abweichungen zwischen Messung und Rechnung auf Unzulänglichkeiten der Rechnung oder auf Nichtzutreffen ihrer Voraussetzungen beruht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine strenge Integration der Gleichung der Entladung. Ihre Durchführung liefert einmal eine befriedigende Theorie der Kondensatorenentladung; darüber hinaus glauben wir, daß sie einen Beitrag zur Theorie der Volterraschen Integralgleichung darstellt, der auch vom rein mathematischen Standpunkt aus von Interesse ist.

Voraussetzung der Rechnung ist die Wahl einer geeigneten *Nachwirkungsfunktion*. Wir haben für diese hier den Schweidlerschen Ausdruck  $\beta t^{-n}$  gewählt, von dem sich immer wieder gezeigt hat, daß er den Verlauf des Nachladestroms in einem weiten Intervall am besten wiedergibt<sup>3)</sup>; eventuelle Abweichungen für kleine Zeiten, wie sie Voglis<sup>4)</sup> festgestellt hat, sind dabei hier ohne Belang.

<sup>1)</sup> E. von Schweidler, Ann. d. Phys. **24**, 711, 1907. — <sup>2)</sup> B. Gross, ZS. f. Phys. **107**, 217, 1937. — <sup>3)</sup> F. Tank, Ann. d. Phys. **48**, 307, 1915; W. Gnann, ZS. f. Phys. **66**, 436, 1930; Phys. ZS. **36**, 22, 1935; F. Seidl, ZS. f. Phys. **91**, 318, 1934; **99**, 695, 1936; A. Wikstrom, Physics **6**, 86, 1935; E. Hippauf, R. Stein, Phys. ZS. **39**, 90, 1938; G. M. Voglis, ZS. f. Phys. **109**, 52, 1938; B. Gross, ebenda **108**, 598, 1938. — <sup>4)</sup> G. M. Voglis, l. c.

Der *Gang der Arbeit* ist der folgende: Die Entladungsgleichung wird zunächst durch eine einfache Umformung auf die Form einer Volterra-schen Integralgleichung gebracht. Das allgemeine Integral dieser Gleichung wird angeschrieben und dann die iterierten Kerne explizit berechnet; es gelingt, deren allgemeine Bildungsformel aufzustellen. Damit wird dann, nach einer Integration, die Lösung erhalten als eine im ganzen betrachteten Gebiet konvergente unendliche Reihe. Bei Beschränkung auf kleine Entladezeiten läßt sich die Lösung vereinfachen, denn hier führt der lösende Kern auf eine bekannte Transzendente, die Funktion von Mittag-Leffler<sup>1)</sup>. Verschiedene Darstellungen dieser Funktion werden angegeben und Näherungsformeln aufgestellt; diese ermöglichen in einigen Spezialfällen sogar eine Aufstellung der Lösung in geschlossener Form. Die Lösung für beliebige Entladezeiten kann dann aus der für kleine Zeiten durch ein Verfahren sukzessiver Approximation erhalten werden. Schließlich wird die hier erhaltene Lösung mit den von Gross (l. c.) angegebenen Formeln verglichen; in dem Bereich, für den diese abgeleitet wurden, erweisen sie sich als geeignete Näherung.

1. *Die Grundgleichung des Problems.* Die Belegungen eines unvollkommenen Kondensators mögen im Augenblick  $t = 0$  isoliert werden. Der Spannungsverlauf  $U(t)$  ist dann nach Gross (l. c.) zu berechnen als Integral der Gleichung

$$C \frac{dU}{dt} + \frac{U}{R} + \int_0^t \frac{dU}{d\tau} \varphi(t - \tau) d\tau + i_0(t) = 0. \quad (1)$$

Hierbei ist  $C$  die geometrische Kapazität der Anordnung,  $R$  der Ohmsche (End-)Widerstand,  $\varphi$  die Nachwirkungsfunktion und  $i_0$  der Nachladestrom, der von allen Spannungsänderungen bei der Ladung herrührt. Wir beschränken uns auf die beiden besonders wichtigen Fälle der *Entladung* nach einer Ladung, die während der Zeit  $t_0$  mit einer Spannung  $U_0$  stattgefunden hat, und der *Wiederaufladung*, welcher eine vollständige Ladung mit  $U_0$  und dann ein Kurzschluß während der Zeit  $t_0$  vorausgegangen ist. Man kann dann schreiben

$$i_0(t) = \delta U_0 \varphi(t + t_0), \quad (2)$$

$$[U(t)]_0 = U(0). \quad (3)$$

Für die Entladung ist

$$\delta = 1 \text{ und } U(0) = U_0$$

<sup>1)</sup> G. Mittag-Leffler, Acta Mathematica **29**, 101, 1905; **42**, 285, 1918.

und für die Wiederaufladung

$$\delta = -1 \text{ und } U(0) = 0.$$

Gleichung (3) stellt die Anfangsbedingung dar, welche zu befriedigen ist.

Für  $\varphi(t)$  wird aus den früher angegebenen Gründen gesetzt

$$\varphi(t) = \beta t^{-n} \quad (0 \leq n \leq 1, \beta > 0). \quad (4)$$

*2. Transformierung der Grundgleichung in eine Volterrasche Integralgleichung zweiter Art.* Gleichung (1) ist eine Integro-Differentialgleichung für  $U(t)$ . Sie lässt sich sofort auf die bekannte Form einer Volterraschen Integralgleichung bringen. Man führt als Unbekannte ein

$$\psi(t) = \frac{d}{dt} U \quad (5)$$

und erhält

$$\psi(t) + \int_0^t \psi(\tau) K(t - \tau) d\tau = f(t). \quad (6)$$

Der Kern dieser Gleichung ist

$$K(t - \tau) = \lambda [1 + k(t - \tau)^{p-1}]. \quad (7)$$

Das rechte Glied ist

$$f(t) = - \left[ \lambda U(0) + \frac{i_0(t)}{C} \right]. \quad (8)$$

Die Funktion  $f$  ist im Intervall  $0 \leq t \leq a$  ( $a$  endlich) begrenzt, wenn  $0 < c \leq t_0$ . Bei den obigen Gleichungen ist noch Gebrauch gemacht von den Abkürzungen

$$k = \beta R, \quad (9a)$$

$$p = 1 - n, \quad (9b)$$

$$\lambda = 1/RC. \quad (9c)$$

*3. Das allgemeine Integral der Volterraschen Gleichung.* Die Methode zur Lösung von (6) ist bekannt<sup>1)</sup>. Man bildet zunächst die iterierten Kerne  $K^{(h)}(\tau, t)$ ; sie sind definiert durch die Rekursionsformel (1)

$$\left. \begin{aligned} K^{(1)}(\tau, t) &= -K(\tau, t), \\ &\dots \\ K^{(h)}(\tau, t) &= \int_{\tau}^t K^{(h-1)}(\tau, s) K^{(1)}(s, t) ds. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

<sup>1)</sup> Die Theorie der Volterraschen Gleichungen findet sich ausführlich etwa bei V. Volterra u. S. Peres, Théorie des fonctionnelles. Paris, Gauthier Villars, 1938.

Es läßt sich dann unter ziemlich allgemeinen Voraussetzungen, auf die wir gleich zurückkommen, zeigen, daß die Reihe der iterierten Kerne

$$\sum_{h=1}^{\infty} K^{(h)}(\tau, t)$$

absolut und gleichmäßig konvergiert. Die Funktion  $S(\tau, t)$ , gegen die die Reihe konvergiert, heißt dann der lösende Kern der Integralgleichung.

Der Konvergenzbeweis läßt sich besonders einfach durchführen, wenn in dem Bereich  $(T)$

$$0 \leq \tau \leq t \leq a \quad (a \text{ endlich}),$$

für den die Konvergenz bewiesen werden soll, sämtliche Kerne begrenzt und stetig sind. Die Reihe konvergiert aber auch vielfach dann noch, wenn dem nicht so ist. Ein sehr wichtiger Fall, für den dies gilt, liegt dann vor, wenn  $K(\tau, t)$  eine „Volterrascche Funktion der Ordnung  $\alpha$ “ ist. Diese wird definiert durch

$$K(\tau, t) = \frac{(t - \tau)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} F(\tau, t). \quad (11)$$

Dabei muß  $\alpha > 0$  sein und  $F$  stetig in  $(T)$  und außerdem  $F(t, t) \neq 0$ .  $\Gamma(\alpha)$  ist die Gammafunktion:  $\Gamma(1 + \alpha) = \alpha! = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\alpha} dt$ . Man sieht, daß für  $0 < \alpha < 1$   $K$  unendlich wird in  $\tau = 1$ .

Die Lösung wird gegeben durch

$$\psi(t) = f(t) + \int_0^t f(\tau) S(\tau, t) d\tau. \quad (12)$$

Dabei ist der lösende Kern  $S(\tau, t)$

$$S(\tau, t) = \sum_{h=1}^{\infty} K^{(h)}(\tau, t). \quad (13)$$

**4. Die allgemeine Lösung der Grundgleichung.** Aus (13) ergibt sich die Lösung von (1) durch eine einfache Integration:

$$U(t) = U(0) + \int_0^t f(\tau) d\tau + \int_0^t d\tau \int_0^{\tau} f(s) S(s, \tau) d s. \quad (14)$$

Die Reihenfolge der Integrationen läßt sich durch Anwendung der bekannten Dirichletschen Formel umkehren. Es folgt

$$U(t) = U(0) + \int_0^t G(s, t) f(s) d s \quad (15)$$

mit

$$G(s, t) = 1 + \int_s^t S(s, \tau) d\tau. \quad (16)$$

Wir nennen  $G$  den lösenden Kern der Grundgleichung.

5. *Die iterierten Kerne.* Wir versuchen nunmehr, die Lösung in expliziter Form zu erhalten. Man sieht zunächst leicht, daß der Kern unserer Integralgleichung die Form (11) hat. Er schreibt sich, wenn man noch setzt

$$\sigma = k\Gamma(p), \quad (17)$$

in der Form

$$K(\tau, t) = \frac{(t - \tau)^{p-1}}{\Gamma(p)} \lambda [\sigma + \Gamma(p)(t - \tau)^{1-p}]. \quad (18)$$

Wegen  $0 < p < 1$  und  $\Gamma(p) \neq 0$  ist der Klammerausdruck in obiger Gleichung für  $\tau = 1$  verschieden von 0. Schreibt man ihn formal als  $F(\tau, t)$ , so wird (18) identisch mit (11). Der Kern ist also eine „Volterrasche Funktion der Ordnung  $p$ “. Dies bedeutet, daß man unbedenklich die Volterraschen Lösungsmethoden anwenden kann.

Wir notieren noch den Wert eines Integrals, welches bei den folgenden Integrationen benutzt ist. Es ist bekanntlich

$$\int_{\tau}^t (t - s)^{p-1} (s - \tau)^{q-1} ds = \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)} (t - \tau)^{p+q-1} \quad (19)$$

für sämtliche positiven Werte von  $p$  und  $q$ .

Hiermit verifiziert man dann leicht, daß ist

$$K^{(1)}(\tau, t) = -\lambda \left[ 1 + \frac{\sigma}{\Gamma(p)} (t - \tau)^{p-1} \right], \quad (20)$$

$$K^{(2)}(\tau, t) = \lambda^2 \left[ \frac{t - \tau}{\Gamma(2)} + \frac{2\sigma}{\Gamma(1+p)} (t - \tau)^p + \frac{\sigma^2}{\Gamma(2p)} (t - \tau)^{2p-1} \right] \quad (21)$$

$$K^{(3)}(\tau, t) = -\lambda^3 \left[ \frac{(t - \tau)^2}{\Gamma(3)} + \frac{3\sigma}{\Gamma(2+p)} (t - \tau)^{p+1} + \frac{3\sigma^2}{\Gamma(1+2p)} (t - \tau)^{2p} + \frac{\sigma^3}{\Gamma(3p)} (t - \tau)^{3p-1} \right]. \quad (22)$$

Man sieht nun schon die allgemeine Bildungsformel:

$$K^{(h)}(\tau, t) = (-\lambda)^h \sum_{r=0}^h \binom{h}{r} \frac{\sigma^r (t - \tau)^{h-r+p-1}}{\Gamma(h-r+p)}. \quad (23)$$

6. *Der lösende Kern der Volterraschen Gleichung in expliziter Form.* Durch Substitution von (23) in (18) erhält man sofort

$$S(\tau, t) = \sum_{h=1}^{\infty} (-\lambda)^h \sum_{r=0}^h \binom{h}{r} \frac{\sigma^r (t - \tau)^{h-r+p-1}}{\Gamma(h-r+p)}. \quad (24)$$

7. Der lösende Kern der Grundgleichung in expliziter Form. Indem man in (16) nunmehr  $S(\tau, t)$  durch seinen Wert (24) ausdrückt, folgt

$$G(s, t) = 1 + \int_s^t \sum_{h=1}^{\infty} (-\lambda)^h \sum_{v=0}^h \binom{h}{v} \frac{\sigma^v (\tau - s)^{h-v+v p-1}}{\Gamma(h-v+v p)} d\tau. \quad (25)$$

Man kann die Integration Glied für Glied ausführen und erhält

$$G(s, t) = 1 + \sum_{h=1}^{\infty} (-\lambda)^h \sum_{v=0}^h \binom{h}{v} \frac{\sigma^v (t-s)^{h-v+v p}}{\Gamma(h-v+v p+1)}. \quad (26)$$

Damit ist die Lösung unseres Problems gelungen.

Die Diskussion der Form dieser Lösung und ihre Anwendung zur Durchführung numerischer Rechnungen ist im allgemeinsten Fall umständlich. Wir wollen hier zunächst zwei besonders wichtige Fälle bis zur Erhaltung numerisch bequemer Formeln weiter behandeln.

8. Fall a:  $R = \infty$ ; sehr kleine Lade- oder Entladezeiten. Wenn die Lade- und Entladedauer sehr klein ist, so überwiegt erfahrungsgemäß zunächst über ein beträchtliches Zeitintervall die anomale Stromkomponente gegenüber der Ohmschen. Man kann also in diesem Intervall  $U/R$  gegenüber  $i_0(t)$  vernachlässigen. Formal geschieht dies, indem man  $R = \infty$  setzt oder in der Schreibweise der Gleichung (26)

$$\lambda = 0. \quad (27)$$

Für diesen Fall vereinfacht sich Gleichung (26) sehr. Man schreibt die Summe in einer Form, die erkennen lässt, welche Glieder  $\lambda$  enthalten:

$$\sum_{h=1}^{\infty} \sum_{v=0}^h \binom{h}{v} \frac{[-\lambda(t-s)]^{h-v} [-\lambda \sigma(t-s)^p]^v}{\Gamma(h-v+v p+1)}.$$

Nach (9a), (9c) und (17) ist

$$\lambda \sigma = \frac{\beta}{C} \Gamma(p), \quad (28)$$

also unabhängig von  $\lambda$ . Nur solche Glieder bleiben bestehen. Es sind also diejenigen, für die gilt

$$h = v.$$

Mit der Abkürzung

$$x = \frac{\beta}{C} \Gamma(p) (t-s)^p \quad (29)$$

wird

$$G = 1 + \sum_{h=1}^{\infty} \frac{(-x)^h}{\Gamma(h p+1)}. \quad (30)$$

Dieser Ausdruck ist bekannt. Er ist gleich der Funktion von Mittag-Leffler (l. c.), die nach Wiman und Buhl<sup>1)</sup> definiert ist durch

$$E_p(x) = 1 + \frac{x}{\Gamma(p+1)} + \frac{x^2}{\Gamma(2p+1)} + \cdots + \frac{x^h}{\Gamma(hp+1)} \cdots \quad (31)$$

Somit wird

$$G(x) = E_p(-x) \quad (32)$$

und die Lösung ist

$$U(t) = U(0) + \int_0^t E_p \left[ -\frac{\beta}{C} \Gamma(p) (t-s)^p \right] f(s) ds \quad (33)$$

mit

$$f(s) = -\frac{i_0}{C}. \quad (34)$$

Bevor die Methoden der Berechnung von  $E$  besprochen werden, soll noch ein zweiter Sonderfall behandelt werden, welcher auf formal denselben Ausdruck führt wie der obige.

**9. Fall b:**  $[U - U(0)]/R = 0$ ; Verhalten kurze Zeit nach Öffnen. Wir schreiben in Gleichung (1) statt  $U/R$  den Ausdruck  $U/R - U(0)/R + U(0)/R$ .  $U(0)/R$  ist konstant, wir können es mit dem rechten Glied zusammenfassen, dies ändert dann nur den Wert von  $f(s)$ . Beschränkt man sich nun auf so kleine Zeiten, daß man  $\frac{U - U(0)}{R}$  noch vernachlässigen kann, so fällt man formal auf Fall a zurück. Die Lösung ist also wieder durch Gleichung (33) gegeben. Nur ist jetzt

$$f(s) = -\left(\frac{U(0)}{RC} + \frac{i_0(s)}{C}\right). \quad (35)$$

**10. Zur Berechnung der Funktion von Mittag-Leffler.** Für einige spezielle Werte führt  $E_p$  auf einfache Ausdrücke. So ist

$$E_1(-x) = e^{-x}, \quad (36)$$

$$E_{0.5}(-x) = e^{-x^2} [1 - \Phi(x)], \quad (37)$$

wobei  $\Phi(x)$  das Gaußsche Fehlerintegral ist:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x^2} e^{-s^2} ds.$$

<sup>1)</sup> A. Wiman, Acta Mathematica **29**, 191, 217, 1905; A. Buhl, Séries analytiques. Sommabilité. Memorial des Sciences Mathématiques VII. Paris, Gauthier-Villars, 1925.

Ferner ist

$$E_0(-x) = \frac{1}{1+x} \quad \text{für } |x| < 1. \quad (38)$$

Für  $|x| > 1$  ist die Funktion  $E_0$  nicht definiert. Die Kurve  $1/1+x$  scheint aber auch hier noch eine Grenzkurve darzustellen für die Funktion  $E_p$ , wenn  $p \rightarrow 0$  geht. Wir schließen dies allerdings nicht auf Grund eines strengen Beweises, sondern infolge numerischer Übereinstimmung, wie wir gleich zeigen werden.

Vom experimentellen Standpunkt aus sind gerade kleine Werte von  $p$  interessant, von der Größenordnung 0,1. Wir haben daher die Funktion  $E_{0,1}$  in dem in Frage kommenden Bereich von  $x$  berechnet. Für  $x \leq 1$  kann die Berechnung mit der Reihe (31) geschehen. Für  $x > 1$  ist dies aber sehr mühsam. Man findet jedoch asymptotische Formeln, welche schon für Werte  $x$  von etwa 2 ab sehr bequem sind. Die Ableitung soll an anderer Stelle erfolgen. Es ist, mit  $p = 1/m$  und für  $m$  geradzahlig:

$x \gg 1$ :

$$E_p(-x) = \sum_{v=1}^{n-1} \frac{(-1)^{v+1}}{\Gamma(1-v/m) x^v} \left( 1 - \frac{v/m}{x^m} + \frac{v/m(v/m+1)}{x^{2m}} - \dots \right) \quad (39)$$

Man sieht leicht, daß die Formel meist sehr rasch konvergiert. Im allgemeinen ist schon das Glied mit  $x^m$  gegen 1 zu vernachlässigen. Tabelle 1 gibt die so berechneten Werte.

Für die weitere Durchführung der Rechnung, welche noch eine Integration über  $E$  erforderlich macht, wäre es wünschenswert, eine einfachere, wenn auch nur näherungsweise gültige Darstellung der Funktion  $E$  zu finden. In Anbetracht der für  $p = 0$  gültigen Formel (38) liegt es nahe, für kleine  $p$  den verallgemeinerten Ansatz

$$E_p(-x) = \frac{1}{1+ax} \quad (40)$$

zu versuchen. Man kann dann  $a$  etwa so bestimmen, daß die Steigung im Ursprung richtig wiedergegeben wird. Wegen  $\Gamma(1+p) = p\Gamma(p)$  folgt aus (31) dann  $a = 1/p\Gamma(p)$  und somit hier

$$p \ll 1: E_p(-x) = \frac{1}{1+x/p\Gamma(p)}. \quad (41)$$

Die so berechneten Werte finden sich auch in Tabelle 1. Und zwar ist die Rechnung für  $p = 0,1$  durchgeführt. Man sieht, daß die Übereinstimmung sehr gut ist. Sie sinkt mit wachsendem  $x$ . Auf Grund der Formel (39) kann man übrigens hier die Abweichung schätzen. Für  $x \rightarrow \infty$  ist  $E_p$  in

erster Näherung gegeben durch  $1/\Gamma(1-p)x$ , während die Näherungsformel (41) den Ausdruck  $\Gamma(1+p)/x$  liefert. Für sehr kleine  $p$ -Werte ist der Unterschied bedeutungslos.

Tabelle 1.

$x$	$E_{0,1}(-x)$	$1/1 + 1,051 x$	$E_{0,5}(-x)$	$x$	$E_{0,1}(-x)$	$1/1 + 1,051 x$	$E_{0,5}(-x)$
0,0	1,000	1,000	1,000	2,0	0,3200	0,3224	0,2655
0,2	0,8259	0,8264	0,8090	4,0	0,1901	0,1922	0,1370
0,4	0,7031	0,7040	0,6708	6,0	0,1353	0,1369	0,0940
0,6	0,6118	0,6133	0,5678	8,0	0,1049	0,1063	0,0650
1,0	0,4856	0,4876	0,4276	10,0	0,0857	0,0869	0,0564

Falls man die Funktion  $E$  durch den Ausdruck (41) ersetzen kann, so ist die Rechnung weiter sehr vereinfacht.

**11. Expliziter Ausdruck der Lösung für kleine Entladezeiten im Grenzfall vollständiger Ladung.** Wir nehmen jetzt  $p \ll 1$  an und betrachten den Fall der Entladung nach vollständiger Ladung. Dann ist also, wenn man sich auf kurze Entladezeiten beschränkt,  $U$  gegeben, nach (35), (33) und (40)

$$U(t) = U_0 - \frac{U_0}{RC} \int_0^t \frac{ds}{1 + \frac{\beta}{pC} s^p}. \quad (42)$$

Ist  $p$  darstellbar als  $1/m$  mit geradzahligem  $m$ , so kann man das Integral in (42) geschlossen auswerten. Mit

$$A = \frac{\beta}{pC} \quad (43)$$

schreibt sich das Integral als

$$J = \frac{1}{pA^m} \int_0^{At^p} \frac{u^{m-1}}{1+u} du. \quad (44)$$

Durch Ausdividieren und Integrieren folgt schließlich

$$J = \frac{1}{pA^m} \left[ \frac{A^{m-1} t^{1-p}}{m-1} - \frac{A^{m-2} t^{1-2p}}{m-2} + \cdots - \cdots + A t^{1-(m-1)p} - \ln(1 + A t^p) \right]. \quad (45)$$

Damit ist dieser Fall vollständig gelöst.

**12. Eine Lösung durch sukzessive Näherung für beliebige Entladezeiten.** Es liegt nahe, von der Lösung (33) ausgehend eine Entwicklung durch sukzessive Näherungen zu finden. Man setzt dazu also an

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \varrho^i U_i, \quad (46)$$

wobei  $\varrho = 1/RC$  ist. Einsetzen in die Grundgleichung und ordnen ergibt im Fall  $i_0 = 0$ <sup>1)</sup>

$$\sum_{i=1}^{\infty} \varrho^i \frac{dU_i}{dt} + \sum_{i=1}^{\infty} \varrho^i \frac{1}{C} \int_0^t \frac{dU_i}{d\tau} \varphi(t-\tau) d\tau = - \sum_{i=1}^{\infty} \varrho^i U_{i-1}. \quad (47)$$

Durch Gleichsetzen der Glieder mit gleichen Potenzen in  $\varrho$  erhält man also Rekursionsformeln. Es wird, entsprechend der Lösung (33), da man ja nun die rechten Seiten als bekannte Funktionen in  $t$  ansehen kann,

$$U_i(t) = (-1)^i \int_0^t E_p(t-s) U_{i-1}(s) ds. \quad (48)$$

Man kann die Konvergenz dieser Reihe und damit die Tatsache, daß sie wirklich eine strenge Lösung darstellt, beweisen, indem man wie üblich jedes Glied majoriert und zeigt, daß die so erhaltene Reihe noch konvergiert.

Diese Methode gestattet nunmehr eine Konstruktion der Lösungskurven. Natürlich ist die Ausführung immer noch sehr zeitraubend, denn die Integrationen können nur graphisch ausgeführt werden, und wegen des Arguments  $(t-s)$  unter dem Integralzeichen ist für jeden Punkt, bei den höheren Näherungen, eine neue Kurve erforderlich.

**13. Vergleich der strengen Lösung mit den von Gross angegebenen Ausdrücken.** Gross hat, wie eingangs erwähnt, eine Näherungslösung der Gleichung (1) erhalten unter der Annahme, daß  $dU/d\tau$  sehr langsam veränderlich sei gegen  $\varphi(t-\tau)$  und so vor das Integral gezogen werden könne. Es folgt dann, in unserer Bezeichnungsweise,

$$U(t) = U_0 \exp. \frac{1}{U_0} \int_0^t \frac{f(s) ds}{1 + \frac{\beta C}{p} s^p}. \quad (49)$$

<sup>1)</sup> *Anmerkung bei der Korrektur.* Dies bedeutet keine wesentliche Einschränkung, da die Kurven für beliebiges  $i_0(t)$  hieraus abgeleitet werden können. Bezeichnet  $U_1$  den Spannungsverlauf im obigen Fall,  $U_2$  den bei Entladung nach beliebiger Ladedauer  $t_0$  und  $U_3$  den bei einer Wiederaufladung nach einem  $t_0$  dauernden Kurzschluß, so gilt nämlich nach Gross, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt wird:

$$U_3(t) = U_1(t) - U_2(t),$$

$$U_2(t) = U_1(t) + \frac{RC}{U_0} \int_0^t \frac{dU_1(\tau)}{d\tau} i_0(t-\tau) d\tau.$$

In den beiden *Sonderfällen* und für  $p \ll 1$  ließ sich die strenge Lösung in der Form schreiben

$$U(t) = U_0 + \int_0^t \frac{f(s) ds}{1 + \frac{\beta C}{p} (t-s)^p}. \quad (50)$$

Dies hat schon die Form der Gleichung (49). Eine erste Bedingung dafür, daß die Näherung gültig ist, wird also durch die Forderung  $p \ll 1$ , oder  $n \approx 1$ , dargestellt. Das entspricht aber gerade der Annahme.

Wir wollen nun die Lösungen genauer vergleichen.

a) Im Fall sehr großer Ladezeiten und so kleiner Entladezeiten, daß man in (49) bei dem linearen Glied abbrechen kann, sind die beiden Gleichungen identisch. Denn hier ist, nach (35),  $f(s) = -U_0/RC = \text{const}$ , und damit kann man in (50)  $(t-s)$  durch  $s$  ersetzen.

b) Für beliebige Ladezeiten und kleine Entladezeiten unterscheiden sich die Lösungen dadurch, daß in der Näherungslösung statt  $(t-s)^p$  der Ausdruck  $s^p$  steht. Solange aber  $p$  sehr klein und  $(t-s)^p$  also langsam veränderlich ist, wird hierdurch kein wesentlicher Fehler bedingt werden.

Im *allgemeinen Fall* erhielten wir die Lösung in Form der Gleichung (48). Ersetzt man hier  $(t-s)$  durch  $s$ , so läßt sich die Summe leicht auswerten und man erhält gerade Gleichung (49). Hinsichtlich der Näherung gilt also das unter b) Gesagte.

Wir schließen somit, daß die Grosssche Lösung im allgemeinen gut brauchbar ist und dann den Vorzug großer Einfachheit besitzt. Die aus ihr gefolgerten Aussagen, besonders über das Verhalten bei sehr kleinen Entladezeiten, bleiben streng bestehen.

Herrn Dr. B. Gross danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für wertvolle Hinweise.

*Rio de Janeiro, Instituto de Eletrotécnica da Escola Nacional de Engenharia, Mai 1939.*

## Zur Bindung von stöchiometrisch überschüssigem Natrium in NaCl-Kristallen mit SrCl<sub>2</sub>-Zusatz.

Von **H. Pick** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1939.)

Die Arbeit enthält Messungen an Absorptionszentren, die bei photochemischen und lichtelektrischen Beobachtungen in Alkalihalogenidkristallen von Wichtigkeit sind.

1. Vor einiger Zeit hat Wolff in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Absorptionsspektren photochemisch verfärbter Alkalihalogenidkristalle mit und ohne Fremdstoffzusätzen veröffentlicht. Besonders ausführlich wurde natürliches Steinsalz, synthetisches NaCl und NaCl mit SrCl<sub>2</sub>-Zusatz behandelt. Wolff untersuchte die Veränderung der an reinen Kristallen genau bekannten *F*-Bande erstens durch *Lichtabsorption*, zweitens durch *Einbau gitterfremder Zusätze* (z. B. SrCl<sub>2</sub> in NaCl), drittens durch *mechanische Verspannung des Kristalles*. Die dabei auftretende Bandenverbreiterung wurde beiläufig erwähnt, aber nicht genauer behandelt. Die Rotverschiebung des Bandenmaximums wurde im Sinne einer von Smekal<sup>2)</sup> entwickelten Vorstellung gedeutet: Farbzentren in Gittergebieten mit starken mechanischen Verspannungen, die entweder durch plastische Verformung des ganzen Kristalles oder durch Einbau gitterfremder Bausteine (etwa SrCl<sub>2</sub> in NaCl) erzeugt werden können, haben ihr Absorptionsmaximum bei längeren Wellen als solche in spannungsfreien Kristallen. Der Maximalbetrag der Rotverschiebung soll nicht größer werden als der größte gemessene Betrag von 10 m $\mu$ , weil das „der Energiezufuhr an normale Farbzentren durch örtliche elastische Eigenspannungen von der Größenordnung der theoretischen Idealgitterfestigkeit entspricht“.

2. Ähnliche Messungen habe ich, ausgehend von einer ganz anderen Fragestellung, vor kurzem an KCl-Kristallen mit Zusätzen von CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub> ausgeführt<sup>3)</sup>. Zur Erzielung einer guten Bandentrennung wurden die Absorptionen unterhalb — 200° C ausgemessen. Die Ergebnisse waren kurz die folgenden:

<sup>1)</sup> H. Wolff, ZS. f. Phys. **110**, 512, 1938. — <sup>2)</sup> A. Smekal, Phys. ZS. **39**, 228, 1938. — <sup>3)</sup> H. Pick, Ann. d. Phys. (5) **35**, 73, 1939.

a) Wie in reinen Kristallen kann überschüssiges Alkalimetall in Form der allbekannten  $F$ -Zentren eingebaut werden: Ein Elektron ersetzt ein Halogenion. Durch Lichtabsorption läßt sich bei geeigneter Temperatur die  $F$ -Bande zum Teil in die  $F'$ -Bande verwandeln. Als ihren Träger kann man ein  $K_2$ -Molekül im Gebiet einer negativen Überschüßladung annehmen.

b) Außerdem treten drei neue für den Zusatz charakteristische Bindungen auf. Jede von ihnen ist durch eine Absorptionsbande gekennzeichnet, die mit  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  bezeichnet worden sind. Jeder dieser Banden kann man eine bestimmte Atomanordnung zuordnen, z. B. entspricht der  $Z_2$ -Bande ein  $Sr^+$  (einfach ionisiert!) an Stelle eines normalen Gitter- $K^+$  (für den Fall  $KCl + SrCl_2$ ).

c) Bei Lichtabsorption in den Banden  $F$  und  $Z_2$  entsteht die Bande  $Z_1$  durch einen einfachen *irreversiblen* Elektronenübergang. Zwischen den Trägern der Banden  $F$ ,  $F'$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  sind *reversible* Elektronenübergänge bei Lichtanregung möglich.

3. In diesen Ergebnissen scheint mir auch die Deutung der von Wolff beschriebenen Bandenverschiebungen enthalten zu sein, ohne daß man auf die Vorstellung elastischer Verspannungen zurückzugreifen braucht. Aus diesem Grunde habe ich die entsprechenden Versuche an  $NaCl$ -Kristallen mit  $SrCl_2$ -Zusatz angestellt. Dabei habe ich auch hier im Gegensatz zu Wolff die entscheidenden Absorptionsmessungen unterhalb  $-200^\circ C$  ausgeführt. Die Resultate sind ganz analog denen meiner oben zitierten Arbeit. Sie werden in ihren wesentlichen Zügen an Hand der Fig. 1 bis 3 erläutert.

Fig. 1 zeigt in Kurve 1 das Absorptionsspektrum eines verfärbten  $NaCl$ -Kristalles mit 0,05 Mol-%  $SrCl_2$ -Zusatz (zur Schmelze) nach Abschrecken bei Zimmertemperatur. Die breite unsymmetrische Bande läßt keinerlei Struktur erkennen. Ihr Maximum ist gegenüber dem der  $F$ -Bande um etwa  $40 m\mu$  nach längeren Wellen verschoben, ihre Halbwertsbreite um etwa  $1/3$ , d. h.  $0,15$  e-Volt vergrößert. Ihre Auflösung gelingt aber einwandfrei bei  $-203^\circ C$  (Kurve 2). Man erkennt neben der Farbzentrabande die Bande  $Z_2$ <sup>1)</sup>. Diese Bande sowie die Bande  $F$  kann durch Lichtabsorption in die gegen  $Z_2$  um etwa  $7 m\mu$  kürzerwellig gelegene Bande  $Z_1$

<sup>1)</sup> Im Gegensatz zu  $KCl + SrCl_2$  ist es bei  $NaCl + SrCl_2$  nicht möglich, die  $F$ -Bande vollkommen isoliert von anderen Banden zu erhalten, weil  $Z_2$  noch bei hohen Temperaturen stabil ist.

überführt werden, siehe Fig. 2, Kurve 1. Auch hier lässt die Messung bei Zimmertemperatur keine Aussagen über die Entstehung dieser Bande zu.

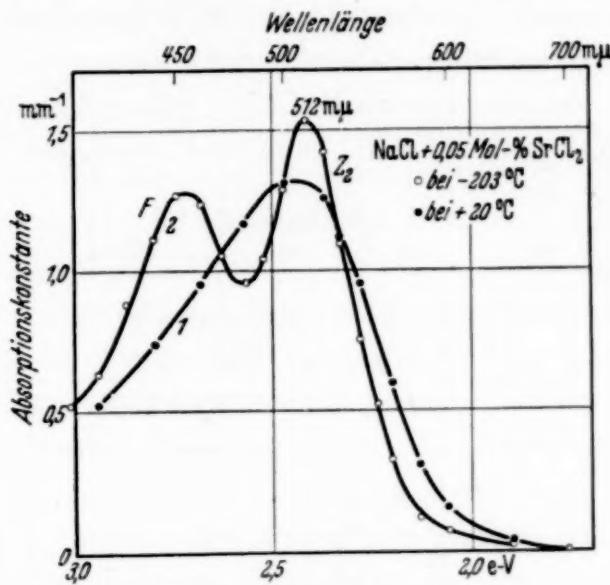


Fig. 1. Frisch abgeschreckter Kristall.

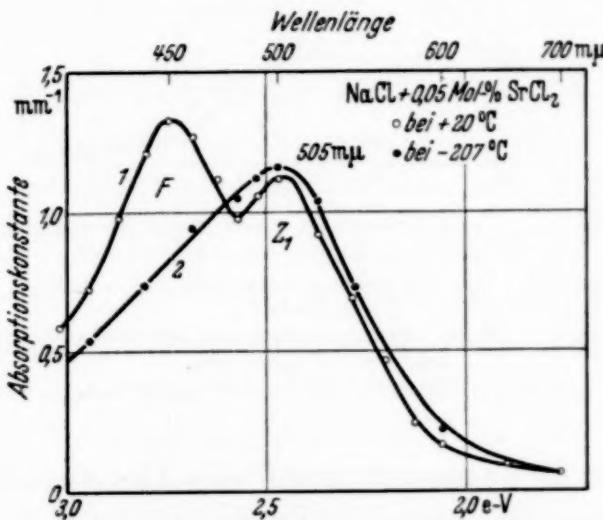


Fig. 2. Nach Lichtabsorption im Gebiet der Bande  $Z_2$ .

Fig. 1 und 2. Absorptionsspektren eines im Na-Dampf verfärbten Kristalles aus  $\text{NaCl} + \text{SrCl}_2$ .

Gegenüber der  $F$ -Bande erscheint ihr Maximum um  $34 \text{ m}\mu$  verschoben, ihre Halbwertsbreite um  $0,22 \text{ e-Volt}$  vergrößert (Fig. 2, Kurve 2).

Die Banden  $Z_1$  und  $Z_2$  sind charakteristisch für das Strontium. Sie sind vollkommen reproduzierbar zu erhalten. Maßgebend für die Lage des Maximums und die Breite der unaufgelösten Bande bei Zimmertemperatur ist lediglich das Verhältnis der Bandenhöhen.

Eine Deutungsmöglichkeit für die Banden  $Z_1$  und  $Z_2$  ergibt sich an Hand meiner oben zitierten Arbeit. Sie soll hier nur kurz für dieses spezielle

Beispiel wiederholt werden: Der Träger der Bande  $Z_1$  ist ein  $\text{Sr}^+$ -Ion an Stelle eines  $\text{Na}^+$  in der Nachbarschaft einer  $\text{Cl}^-$ -Lücke, also in einem positiven Gitterbereich. Der Bande  $Z_2$  entspricht ein  $\text{Sr}^+$ -Ion an Stelle eines  $\text{Na}^+$  in einem normalen, d. h. neutralen Gitterbereich.

Die Bande  $F'$ , die von reinem  $\text{NaCl}$  her bekannt ist und bei Lichtabsorption in der  $F$ -Bande entsteht, kann hier wegen der vollkommenen

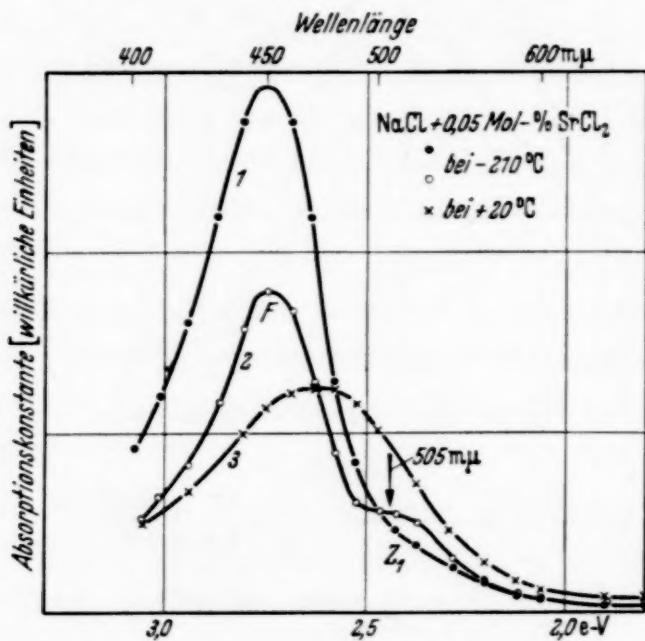


Fig. 3. Absorptionsspektra eines durch Röntgenlicht verfärbten Kristalles aus  $\text{NaCl} + \text{SrCl}_2$ .  
 Kurve 1. Nach Röntgenbestrahlung, bei  $-210^\circ\text{C}$  gemessen.  
 Kurve 2. Nach Lichtabsorption in der  $F$ -Bande, bei  $-210^\circ\text{C}$  gemessen.  
 Kurve 3. Dasselbe bei  $+20^\circ\text{C}$  gemessen.

Unterlagerung unter die anderen Banden ( $F$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ) nicht gefunden werden. An ihrem Vorhandensein ist nach den Ergebnissen an  $\text{KCl} + \text{SrCl}_2$ , wo sie in jedem Falle vollkommen getrennt zu erhalten ist, nicht zu zweifeln. Darauf deutet auch die große Halbwertsbreite der Kurve 2 in Fig. 2 hin, die ja nach Lichtabsorption in  $F$  und  $Z_2$  bei Zimmertemperatur gemessen wurde.

Es muß betont werden, daß die soeben besprochenen Untersuchungen an in Natriumdampf verfärbten Kristallen angestellt wurden, und zwar an frisch verfärbtem oder (was die gleiche Wirkung hat) an frisch abgeschrecktem Material<sup>1)</sup>. Das bietet gegenüber den photochemisch ver-

<sup>1)</sup> Die von Wolff beobachteten „Alterungserscheinungen“ sind auf Entmischung der Kristallbestandteile zurückzuführen. Sie können durch Erhitzen der Kristalle auf einige  $100^\circ\text{C}$  und Abschrecken sofort beseitigt werden.

färbten Kristallen zwei Vorteile. Erstens: Man vermeidet die teilweise Entfärbung bei Lichtabsorption, sowie die vollkommene Entfärbung bei Erwärmung bis auf einige  $100^\circ\text{C}$ . Zweitens: Man hat eine größere Konzentration an überschüssigen Elektronen (Absorptionszentren) zur Verfügung.

Bei Kristallen, die mit Funken- oder Röntgenlicht verfärbt sind, muß man von vornherein auf jede Temperaturerhöhung verzichten. Weil die Bande  $Z_2$  sich nur aus der Bande  $Z_1$  bei Erwärmen bildet, ist sie nicht zu erhalten. Die Fig. 3 gibt Messungen an einem mit Röntgenlicht verfärbten Kristall wieder. Kurve 1 nach Röntgenbestrahlung, gemessen bei  $-210^\circ\text{C}$ , Kurve 2 ebenfalls bei  $-210^\circ\text{C}$ , nachdem der Kristall bei Zimmertemperatur intensiv mit Licht der Wellenlänge  $465\text{ m}\mu$  bestrahlt worden war. Die Gesamtabsorption ist infolge der Entfärbung wesentlich verkleinert. Sie ist deutlich als Überlagerung der  $F$ -Bande mit der Bande  $Z_1$  bei  $505\text{ m}\mu$  zu erkennen. Die Absorptionsmessung bei Zimmertemperatur (Kurve 3) liefert nur eine breite unaufgelöste Bande mit einem gegenüber der  $F$ -Bande um etwa  $6\text{ m}\mu$  verschobenen Maximum und einer um  $0,13\text{ e-Volt}$  vergrößerten Halbwertsbreite.

Die bei Lichtabsorption in der  $F$ -Bande auftretende  $F'$ -Bande ist durch intensive Rotbestrahlung beseitigt worden. Die  $Z_1$ -Bande kann nicht wieder in die  $F$ -Bande überführt werden. Ihre Zerstörung gelingt lediglich durch Temperaturerhöhung.

4. Es liegt nahe, die optischen Beobachtungen von Wolff, soweit sie sich auf reine Kristalle und Zusatzkristalle ohne besondere äußere mechanische Beanspruchung beziehen, mit Hilfe der hier wiedergegebenen experimentellen Tatsachen zu deuten. Bei den von Wolff gemessenen Banden dürfte es sich weder um das Absorptionsspektrum *eines* bestimmten Trägers noch um eine Überlagerung *beliebig vieler kontinuierlich verschobener* Banden handeln, sondern um die Überlagerung *einiger weniger* oben beschriebener Absorptionsbanden, die bei Abkühlung auf tiefe Temperatur einwandfrei aufzulösen sind. Eine Zuordnung der Banden zu ganz bestimmten Trägern der Absorption scheint mit Hilfe der viel durchsichtigeren Untersuchungen an  $\text{KCl} + \text{SrCl}_2$  möglich zu sein.

#### 5. Zusammenfassung.

1. Beim Einbau von stöchiometrisch überschüssigem Natrium in  $\text{NaCl}$ -Kristallen mit einem Zusatz von  $\text{SrCl}_2$  treten außer den für reine  $\text{NaCl}$ -Kristalle bekannten  $F$ - und  $F'$ -Bindungen mindestens zwei neue

Bindungen auf, die sich durch ihr bei  $-210^{\circ}\text{C}$  gemessenes Absorptionspektrum nachweisen lassen.

2. Die Träger dieser neuen Absorptionsbanden sind für das Zusatzkation charakteristisch. Ihre modellmäßige Deutung ergibt sich an Hand der entsprechenden Beobachtungen an  $\text{KCl}$  mit Erdalkalichloridzusätzen.

3. Bei Zimmertemperatur überlagern sich die  $F$ -Bande und die neuen Banden zu einer breiten, unaufgelösten Bande. Ihre Lage und Gestalt täuscht eine Verbreiterung der Farbzentrenbande und eine Verschiebung nach langen Wellen vor.

Herrn Prof. Pohl danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse bei ihrer Durchführung.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1939.